

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica



TESIS DOCTORAL

**Estudio sobre la formación de complejos de mercurio (II)
con naranja de xilenol en medios semiacuosos y no acuosos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Roberto Izquierdo Hornillos

Madrid, 2015

Roberto Carlos Izquierdo Hornillos



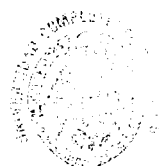
* 5 3 0 9 8 5 7 9 3 0 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X - 52 - 312.411 - 2

ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MERCURIO (II)
CON NARANJA DE XILENOL EN MEDIOS SEMIACUOSOS Y NO ACUOSOS

Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



BIBLIOTECA

TP
1982
045

© Roberto Carlos Izquierdo Hornillos
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-36708-1981

Autor: ROBERTO IZQUIERDO HORNILLOS

ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MERCURIO (II)
CON NARANJA DE XILENOL EN MEDIOS SEMIACUOSOS Y NO
ACUOSOS

Director: JOSE LUIS PERAL FERNANDEZ

Doctor en Ciencias Químicas

Profesor Adjunto de Química Analítica

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Analítica

Año 1981

A mi madre, hermanos y
amigos. -

El trabajo recogido en esta Memoria ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, que dirige el Prof. Dr.D. Rafael Gallego Andreu, a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento por las facilidades que en él he encontrado, su asesoramiento en el planteamiento de esta Tesis Doctoral, y el haberse dignado a actuar como Ponente.

Ha sido dirigida por el Dr. D. José Luis Peral Fernández, Profesor Adjunto de Química Analítica, a quien debo reconocer la ayuda y estímulo que de él he recibido y su entrega a la supervisión de este trabajo.

Mi reconocimiento a la Dra. Dña. Amalia Cabrera Martín, Investigador Científico del Departamento de Química Analítica (Centro Coordinado del C.S.I.C.) por haber estado en todo momento dispuesta a discu- tir y estudiar los problemas originados en la realización de este trabajo.

A las personas citadas y a todos aquellos que de alguna manera han contribuido a la elaboración de este trabajo debo hacer patente mi deuda de gratitud.

FE DE ERRATAS ADVERTIDAS

| <u>Página</u> | <u>Línea</u> | <u>Dice</u> | <u>Debe decir</u> |
|---------------|--------------|-----------------|------------------------------|
| 151 | -6 | mina | amina |
| 152 | 7 | extrato | extracto |
| 159 | -1 | de llas | de ellas |
| 161 | 1 | regurosa | rigurosa |
| 175 | 9 | contrifugación | centrifugación |
| 176 | -3 | ahidras | anhidras |
| 195 | -2 | típoco | típico |
| 208 | 3 | caftulo | capítulo |
| 247 | 14 | PO_4^- | $\text{PO}_4^- \text{HNa}_2$ |
| 247 | 15 | HNa_2 | - |
| 253 | -6 | netativas | negativas |
| 322 | 9 | capftlo | capítulo |
| 340 | 15 | dieléctrcias | dieléctricas |
| 342 | -6 | ciendo | siendo |
| 347 | Ref.(30) | VOSVURGM | VOSBURGH |
| 347 | Ref.(35) | Anl. | Anal. |

(IV)

INDICE

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| I. - INTRODUCCION: ANTECEDENTES Y OBJETO | 1 |
| I.1. - Elección del disolvente adecuado | 9 |
| I.2. - Esquema de trabajo | 20 |
| PARTE EXPERIMENTAL | |
| SIMBOLOS EMPLEADOS | |
| MEDIOS UTILIZADOS | |
| II. - ESTUDIO ANALITICO DE LA REACCION DE FORMACION DE COMPLEJOS $Hg(II)/NX$ EN PRESENCIA DE DISOLVENTES MISCIBLES CON EL AGUA. | 35 |
| II.1. - Introducción: Propiedades de los disolventes utilizados | 36 |
| II.2. - Efecto de la concentración de alcohol y de acetona, en los espectros de absorción del NX . | 42 |
| II.2.1. - Estudio comparativo del efecto de la concentración de disolvente en la absor-tividad molar del NX . | 48 |
| II.3. - Efecto de la concentración de alcohol y de acetona en los espectros de absorción del complejo $Hg(II)/NX$. | 53 |

(V)

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| II. 3. 1. - Efecto de la concentración de alcohol en la reacción de formación de complejos entre el ión Hg(II) y NX: concentración óptima de disolvente. | 57 |
| II. 4. - Estudio comparativo de los espectros de absorción del NX y del complejo Hg(II)/NX, manteniendo constante la concentración de disolvente y el pH de la solución reguladora. | 60 |
| II. 5. - Influencia del pH en los espectros de absorción del NX en los disolventes considerados. | 63 |
| II. 5. 1. - Estudio espectrofotométrico de la variación del pK correspondiente al sistema $\text{NXH}_3^{3-}/\text{NXH}_2^{4-}$, en función de la concentración del disolvente. | 66 |
| II. 6. - Influencia del pH en los espectros de absorción del complejo Hg(II)/NX en los disolventes considerados. | 71 |
| II. 6. 1. - Estudios cinéticos. | 73 |
| II. 6. 1. 1. - Influencia del tiempo | 73 |
| II. 6. 1. 2. - Influencia de la luz | 75 |
| II. 6. 1. 3. - Influencia de la temperatura | 76 |

(VI)

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| II. 7. - Influencia del pH en la formación del complejo entre el ión Hg(II) y el NX en los medios alcohólicos considerados. | 79 |
| II. 8. - Estudio de la estequiometría de la reacción de formación de complejos entre el ión Hg(II) y NX | 85 |
| II. 8. 1. - Método de la razón molar | 85 |
| II. 8. 2. - Método de variaciones continuas | 87 |
| II. 8. 3. - Método de la línea recta | 89 |
| II. 9. - Características espectrofotométricas del complejo | 91 |
| II. 9. 1. - Posible mecanismo de la reacción de formación del complejo Hg(II)/2NX en medio hidroalcohólico. | 93 |
| II. 10. -Aplicaciones analíticas | 101 |
| II. 10. 1. -Curva de calibrado | 101 |
| II. 10. 2. -Estadística de las medidas experimentales | 103 |
| II. 10. 3. -Estudio de las interferencias | 106 |
| II. 10. 3. 1. - Estudio de la influencia de la fuerza iónica | 108 |
| II. 10. 3. 2. - Interferencias de cationes | 112 |

(VII)

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| II.10.3.3. - Interferencias de aniones | 116 |
| II.11. - Estudio del complejo Hg(II)/NX/HMTA en medios hidroalcohólicos. | 120 |
| II.12. - Estudio del efecto de algunos aminoalcoholes en la reacción de formación de complejos Hg(II)/NX | 126 |
| III. - EL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA Hg(II)/NX EN PRESENCIA DE MEDIOS INMISCIBLES CON EL AGUA. | 132 |
| III.1. - Introducción | 133 |
| III.2. - Ensayos cualitativos de extracción empleando aminas solubles en agua | 139 |
| III.2.1. - Ensayos de extracción con o-cresol | 141 |
| III.2.2. - Ensayos de extracción con alcoholes alifáticos | 144 |
| III.3. - Empleo de aminas poco solubles en agua | 145 |
| III.3.1. - La utilización de difenilguanidina. Su comportamiento en medios acuosos. | 145 |
| III.3.2. - Ensayos de extracción con o-cresol- CHCl ₃ en presencia de DFG | 151 |
| III.3.3. - Ensayos de extracción con alcoholes alifáticos en presencia de DFG | 152 |

(VIII)

| | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| III.4. - Empleo de cambiadores iónicos líquidos en procesos de extracción | 154 |
| III.4.1. - Ensayos cualitativos de extracción empleando un cambiador aniónico líquido | 155 |
| IV. - ESTUDIO DE LA EXTRACCION DEL SISTEMA Hg(II)/NX EN MEDIOS ALCOHOLICOS PUROS Y MIXTOS. | 158 |
| IV.1. - Introducción: Tratamiento general de los equi librios de extracción | 159 |
| IV.2. - Extracción del sistema Hg(II)/NX en presencia de DFG con alcoholes alifáticos | 171 |
| IV.2.1. - Estudio experimental de las condiciones físicas de separación | 174 |
| IV.2.2. - Influencia del pH en los espectros de absorción y en la extracción del sis- tema NX/DFG | 178 |
| IV.2.3. - Influencia del pH en los espectros de absorción y en la extracción del siste- ma Hg(II)/NX/DFG | 185 |
| IV.2.4. - Estudio comparativo de los espectros | |

(IX)

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| de absorción del sistema NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG a pH_e constante | 190 |
| IV.2.5. - Influencia del pH en la formación del complejo Hg(II)/NX/DFG en los medios alcohólicos considerados | 193 |
| IV.3. - Estudios cinéticos | 196 |
| IV.3.1. - Influencia del tiempo | 196 |
| IV.3.2. - Influencia de la luz | 200 |
| IV.3.3. - Influencia de la temperatura | 200 |
| IV.4. - Estudio de la estequiometría del sistema NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG. | 202 |
| IV.4.1. - Estequiometría del sistema NX/DFG | 202 |
| IV.4.2. - Estequiometría del sistema Hg(II)/ NX/DFG | 204 |
| IV.4.2.1. - Método de la razón molar | 204 |
| IV.4.2.2. - Método de variaciones con tínuas | 206 |
| IV.4.2.3. - Método de la línea recta | 208 |
| IV.4.2.4. - Interpretación de los resul tados | 211 |

(X)

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| IV. 5. - Características del complejo en los disolventes alcohólicos | 213 |
| IV. 5. 1. - Cálculo de la absortividad molar | 213 |
| IV. 5. 2. - Cálculo del grado de disociación y cons- tante de formación aparentes | 214 |
| IV. 6. - Determinación espectrofotométrica de la constan- te de extracción de complejos metálicos por el método de Likussar y Boltz utilizando el concep- to de "Absorbancia Normalizada". | 216 |
| IV. 7. - Aplicaciones analíticas | 228 |
| IV. 7. 1. - Curva de calibrado | 228 |
| IV. 8. - La extracción del sistema ternario Hg(II)/NX/ DFG en presencia de disolventes mixtos. | 230 |
| IV. 8. 1. - Estudio de la extracción del sistema ter- nario Hg(II)/NX/DFG con alcohol <u>isoamfí-</u> lico/CHCl ₃ : composición óptima | 232 |
| IV. 8. 2. - Influencia del pH en los espectros de ab- sorción del sistema NX/DFG en alcohol <u>isoamfílico</u> /CHCl ₃ | 237 |

(XI)

| | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| IV.8.3. - Influencia del pH en los espectros de absorción del sistema ternario Hg(II)/NX/DFG en alcohol <u>isoamílico</u> /CHCl ₃ | 242 |
| IV.8.4. - Estudio comparativo de los espectros de absorción de los sistemas NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG a pH _e constante | 247 |
| IV.8.5. - Influencia de la concentración de DFG en la formación y extracción de los sistemas NX y Hg(II)/NX a pH _e constante: concentración óptima. | 250 |
| IV.8.6. - Influencia del pH _e en la formación del complejo ternario Hg(II)/NX/DFG en medio alcohol <u>isoamílico</u> /CHCl ₃ | 255 |
| IV.8.7. - Estudios cinéticos | 257 |
| IV.8.7.1. - Influencia del tiempo | 257 |
| IV.8.7.2. - Influencia de la luz | 262 |
| IV.8.7.3. - Influencia de la temperatura | 263 |
| IV.8.7.4. - Estudio de la influencia del exceso de reactivo y agentes estabilizantes en la descom- | |

(XII)

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| posición del sistema terna rio Hg(II)/NX/DFG | 264 |
| IV.8.8. - Estudio de la estequiometría del siste- ma NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG en alcohol <u>isoamílico</u> /CHCl ₃ | 265 |
| IV.8.8.1. - Estequiometría del sistema NX/DFG | 265 |
| IV.8.8.2. - Estequiometría del sistema Hg(II)/NX | 267 |
| IV.8.8.2.1. - Método de la razón molar | 267 |
| IV.8.8.2.2. - Método de va- riaciones con- tinuas | 269 |
| IV.8.8.2.3. - Método de la línea recta | 272 |
| IV.8.8.3. - Estequiometría del sistema Hg(II)/DFG | 272 |

(XIII)

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| IV.8.8.3.1. - Método del des plazamiento del equilibrio | 274 |
| IV.8.8.3.2. - Método de la línea recta | 275 |
| IV.8.9. - Características del complejo Hg(II)/NX/ DFG en medio alcohol <u>isoamílico</u> / CHCl_3 | 278 |
| IV.8.9.1. - Cálculo de la absortividad molar | 278 |
| IV.8.9.2. - Cálculo del grado de <u>dísocia</u> ción y constante de formación aparente | 278 |
| IV.8.10. -Influencia del efecto del exceso de reac- tivo en la extracción del complejo | 280 |
| IV.8.11. -Cálculo del porcentaje de extracción y coeficiente de partición del NX y del ión Hg(II) en función del pH: parámetros de extracción | 284 |
| IV.8.11.1. -Cálculo del porcentaje de <u>ex</u> tracción del NX en función del pH. | 284 |

(XIV)

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| IV.8.11.2. - Cálculo del coeficiente de par- tición del NX en función del - pH _e | 287 |
| IV.8.11.3. - Cálculo del porcentaje de ex- tracción del ión Hg(II) como complejo ternario, en función del pH | 289 |
| IV.8.11.4. - Cálculo del coeficiente de dis- tribución del ión Hg(II), D _M , en función del pH _e | 292 |
| IV.8.12. - Determinación espectrofotométrica de la constante de extracción del complejo terna- rio Hg(II)/NX/DFG por el método de Likussar y Boltz en medio alcohol <u>isoamílico</u> /CHCl ₃ | 294 |
| IV.8.13. - Mecanismo de reacción | 296 |
| IV.8.14. - Aplicaciones analíticas | 302 |
| IV.8.14.1. - Curva de calibrado | 302 |
| IV.8.14.2. - Estadística de las medidas ex- perimentales | 305 |

(XV)

| | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| IV.8.15. - Estudio de las interferencias | 308 |
| IV.8.15.1. - Estudio del efecto de la fuerza iónica | 310 |
| IV.8.15.2. - Interferencias de cationes | 315 |
| IV.8.15.3. - Interferencias de aniones | 319 |
| IV.8.16. - Influencia de la relación de extracción, $R = V_{ac}/V_o$ en la extracción del siste- ma ternario Hg(II)/NX/DFG | 322 |
| V. - DISCUSION GENERAL | 331 |
| VI. - CONCLUSIONES | 337 |
| VII. - BIBLIOGRAFIA | 344 |

I. - INTRODUCCION : ANTECEDENTES Y OBJETO

Uno de los colorantes de trifenilmetano que ha encontrado más amplia aplicación como indicador para complexometría y reactivo espectrofotométrico es el Naranja de Xilenol (NX): Glicina, N,N'-[3H-2,1-benzoxatíol-3-ilidenbis [(6-hidroxi-5,metil,3,1, fenileno)] bis [N-carboximetil - S,S-dióxido] , tetraácido, cuya estructura convencional se representa en la Fig. 1.

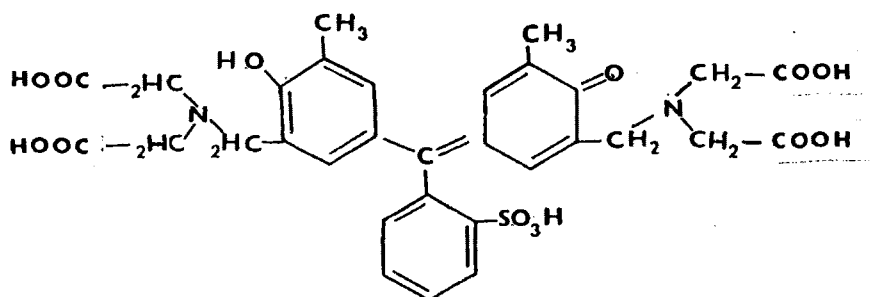
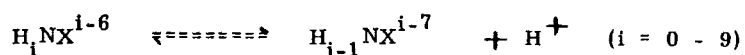


Fig. 1. Estructura molecular convencional del Naranja de Xilenol

Debido a sus características estructurales, (sistema resonante ácido-base y grupos quelatantes) actúa como un reactivo bastante sensible de iones metálicos, aunque adolece de una cierta falta de selectividad debida, claro está a su alta reactividad.

Esta circunstancia se debe a que el NX en solución acuosa es capaz de originar diez especies iónicas, de las cuales tres son cationes (estables en medios ácidos concentrados en los que el agua se puede

de considerar como soluto), una neutra por compensación de cargas, y seis aniónicas que se suceden en el intervalo de pH 0-14 (1). El proceso de ionización ácido-base se puede representar por la ecuación general.



con valores de pK dados por Rehák y Körbl que se exponen en la tabla I(1).

Este alto número de especies iónicas hace que el NX sea capaz de reaccionar en todo el intervalo de pH con prácticamente la mayoría de los cationes, por lo que resulta obligado operar con él en condiciones de acidez del medio casi críticas, si no se recurre previamente a operaciones de separación para poder así asegurar una cierta selectividad.

TABLA I

Valores de los pK del NX según Rehák y Körbl (1).

| Especie | pK | Especie | pK |
|--------------|------------------|--------------|------------------|
| NXH_9^{3+} | | NXH_5^- | |
| NXH_8^{2+} | $-1,74 \pm 0,05$ | NXH_4^{2-} | $2,58 \pm 0,05$ |
| NXH_7^+ | $-1,09 \pm 0,07$ | NXH_3^{3-} | $3,23 \pm 0,05$ |
| NXH_6 | $-0,76$ | NXH_2^{4-} | $6,37 \pm 0,05$ |
| NXH_5^- | $1,15$ | NXH^{5-} | $10,46 \pm 0,05$ |
| | | NX^{6-} | $12,28 \pm 0,06$ |

En los trabajos publicados (2, 3, 4, 5) se ha estudiado la reacción entre el ión Hg(II) y NX , junto con la determinación espectrofotométrica de trazas de mercurio en medio acuoso, aprovechando dos mecanismos de reacción diferentes entre este ión metálico y el colorante, que dan lugar a complejos con diferente estequiometría: binario $1\text{Hg(II)} : 2\text{NX}$, estable en medio ácido cítrico (CitH)- PO_4HNa_2 de pH 7,1; y ternario, si en el medio regulador de pH se encuentra presente una amina soluble con características ácido-base y estructurales determinadas; así, a pH 6,1 predomina en solución un complejo de estequiometría 1:1:1 (amina:ión metálico: NX), siendo la amina en este caso, hexametilentetramina (HMTA); este complejo se forma siempre que esta sustancia, que en principio se comporta como segundo ligado, se encuentra en solución en exceso con respecto a la concentración de las otras dos especies químicas que forman el complejo.

La determinación espectrofotométrica de trazas de mercurio haciendo uso de ambos complejos conduce a resultados satisfactorios, tanto en sensibilidad, $\epsilon = 2,3 \times 10^4 \text{ lxm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ en medio $\text{CitH-PO}_4\text{Na}_2$ de pH 7,1 a 580 nm y $\epsilon = 4,0 \times 10^4 \text{ lxm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ en medio $\text{SO}_4\text{H}_2\text{-HM}$ TA de pH 6,1 a 590 nm, como por la selectividad, que puede ser considerada aceptable en comparación con los demás métodos espectrofotométricos propuestos para la determinación analítica de trazas de mercurio.

Aunque estos resultados pueden considerarse como buenos

no se excluye la posibilidad de intentar mejorarlos actuando sobre las condiciones de reacción. Si se presta atención especial a que estas determinaciones son, en principio, selectivas, el problema planteado por esta particularidad surge del hecho de la propia reaccionabilidad del NX, el cual, como todos los ligandos quelatantes que poseen en la molécula átomos de oxígeno y nitrógeno suficientemente cercanos como para favorecer la formación de anillos quelatos con iones metálicos, tiene una tendencia a reaccionar con los iones más ácidos, con preferencia a los menos ácidos, debido, claro está, a la basicidad del grupo nitrogenado que se comporta como dador de pares de electrones.

Para intentar solucionar esta situación ha de recurrirse a una substancial modificación de las condiciones experimentales de reacción, que pueden conducir tanto a una mejora de la sensibilidad de la determinación espectrofotométrica como a reducir el efecto que la presencia de posibles interferencias puede producir en la formación de los complejos de mercurio.

El objeto de las investigaciones que se resumen en esta Memoria constituye fundamentalmente el estudio de las reacciones de formación de complejos $Hg(II)NX$ en condiciones experimentales tales que modifiquen en forma positiva las características espectrofotométricas de la determinación analítica de $Hg(II)$, buscando conseguir tanto métodos más selectivos y sensibles, como datos experimentales que lleven a un mejor conoci-

miento de las condiciones de reacción de los colorantes de trifenilmetano que posean grupos activos para la reacción de complejación, en posiciones análogas a las del NX.

Lógicamente cualquier acción sobre las sustancias reaccionantes que puede influir en su comportamiento ácido-base, y esto resulta más importante referido al NX que al Hg(II), puede a su vez modificar las circunstancias en las que se desarrolla la reacción de complejación, pudiendo llegar a estorbar la posibilidad de dar reacciones secundarias - que puedan constituir una fuente de interferencias en la determinación analítica principal, y también, al influir sobre el sistema ácido-base del colorante, afectar el desarrollo de color de sus disoluciones y, correlativamente, las de su complejo.

La extracción líquido-líquido es una técnica analítica considerada como medio posible de eliminación de interferencias, en un disolvente no miscible con el que constituye el medio de disolución inicial del problema. Si se aplica esta técnica a los complejos Hg(II)NX, la primera cuestión que surge es que estos complejos, independientemente de su estequiometría, tienen carácter aniónico (2,5), lo que hace que si no se consigue una neutralización de cargas, el reparto del soluto entre las dos fases a considerar sería muy difícil, ya que en medios no miscibles con el agua y con una constante dieléctrica baja, la disolución de electrolitos, aun que sean débiles, no es un fenómeno general.

Además, la disolución en medios no acuosos de solutos puede representar un aumento de la sensibilidad del proceso analítico, bien sea por exaltación de la coloración de la solución del reactivo o la del complejo, de ambas a la vez, o porque el reactivo no resultara extraíble, lo que significaría el caso más favorable de todas las posibilidades, y al que se puede aproximar la situación de no extracción de un complejo interferencia-reactivo de concentración minoritaria, debido a sus propias características estructurales.

No hay que olvidar tampoco, que un cambio de disolvente puede significar una preconcentración del problema analítico, con lo cual la sensibilidad de la determinación puede ser mejorada con respecto a la obtenida en medio acuoso.

Por otra parte, la disolución de un electrolito débil en un disolvente, tanto miscible como no miscible con el agua, que posea una constante dieléctrica adecuada, presupone una notoria modificación de la disociación ácido-base del electrolito, si éste no está "cargado" (6). En el caso del NX, con seis especies iónicas estables en medio acuoso, es de esperar un cambio acusado del proceso de disociación, lo que lleva a considerar que se puede operar con especies iónicas diferentes reactivas que las que se opera en medio acuoso.

Resulta así muy atractivo el estudio de los complejos de

Hg(II)/NX tanto en medios miscibles con el agua como de los procesos de extracción a que puede dar lugar en un disolvente adecuado. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que un sistema químico de la complejidad estructural que tienen los complejos Hg(II)/NX y también del propio reactivo puede dificultar no solo la elección del disolvente más conveniente sino además la propia operación práctica de la extracción.

En este aspecto conviene hacer hincapié en un detalle práctico. El proceso de extracción puede servir tanto para la recuperación química de Hg(II) dentro de un complejo quelato, con lo cual es necesario buscar un rendimiento lo más alto posible en un número N de operaciones de extracción, como para facilitar una operación de determinación analítica (aumento de sensibilidad, eliminación de interferencias, preconcentración de muestras, etc.) para la que no resulta fundamental un rendimiento cercano al 100 %, sino un rendimiento de compromiso, de tal manera que la precisión de la operación esté de acuerdo con la esperada en el proceso de medida.

I.1.- ELECCION DEL DISOLVENTE ADECUADO

En principio, toda sustancia en estado líquido es capaz de ser utilizada como disolvente entre su temperatura de solidificación y su temperatura de ebullición, valor variable según la presión de trabajo.

Actualmente una relación de disolventes orgánicos que pueden utilizarse en Química Analítica puede incluir cerca de un millar de compuestos. Resulta lógico pensar que no pueden estudiarse todos para decidir cual es el más apropiado para cada caso concreto, aunque la experiencia puede indicar en principio, cuáles pueden resultar no convenientes. Por ello, es necesario atender a las circunstancias del problema y decidir entre ellas que especies químicas pueden resultar más idóneas para los fines que se persiguen.

Los aspectos principales que deben tenerse en cuenta en la elección del disolvente son:

A.- Naturaleza del disolvente:

- Estructura molecular y propiedades coligativas
- Valor de su constante dieléctrica
- Actividad del disolvente
- Posibilidad de recurrir a disolventes mixtos: Efecto sinérgico

B.- Solubilidad del disolvente inmiscible

C. - Estabilidad

- Volatilidad del disolvente
- Reproducibilidad de la extracción

D. - Características analíticas

- Sensibilidad
- Selectividad

E. - Factores de los que depende la extracción en relación al disolvente:

- pH de las soluciones acuosas: selectividad
- Comportamiento de electrolitos: fuerza iónica
- Formación de complejos de asociación iónica
- Retroextracción
- Otros factores

que conviene sean comentados a continuación:

A. - Naturaleza del disolvente

El viejo adagio latino "similia similibus solvuntur" puede aplicarse muchas veces con cierta garantía de éxito. Sin embargo, la semejanza estructural entre el soluto y el disolvente no resulta suficiente como para asegurar un perfecto cambio de propiedades en el soluto. Aparte de la estructura molecular deben tenerse en cuenta las propiedades coligativas y el valor de la constante dieléctrica del disolvente, que pueden contribuir a una variación de la disociación del soluto que se pretende extraer.

Aquí hay que distinguir entre disolventes miscibles en agua, los cuales al modificar la estructura de ésta también modifican las condiciones en que se desarrollan las reacciones, y los inmiscibles que son los utilizados normalmente en procesos de extracción líquido-líquido, pero que no se deben considerar como meros disolventes para efectuar cambios de fase, ya que pueden presentar una actividad peculiar en circunstancias determinadas, de lo cual se justifica la división, si se quiere equívoca, entre disolventes inertes y disolventes activos, entendiendo como disolvente inerte aquel que no participa en el mecanismo del proceso de cambio de disolvente, y como activo aquel que participa ya sea por un mecanismo de solvatación, que favorezca asociaciones, por sus propiedades ácido-base, por su carácter polar, etc. (7,8).

Es indudable que en la planificación de las experiencias se puede considerar la posibilidad de utilizar una mezcla de disolventes en vez de uno solo puro. El uso de una mezcla de disolventes en vez de uno solo puro. El uso de una mezcla permite ampliar el intervalo de la temperatura de utilización y también variar de modo continuo las propiedades físico-químicas de las sustancias que componen la mezcla, pudiendo así disponer de un conjunto infinito de medios de reacción. Sin embargo, es necesario recordar que siempre podrá existir una relación de composiciones óptima para cada mezcla de disolventes que se aplique en cada caso particular: razón óptima que estará definida por una mayor sensibilidad o selectividad de la operación analítica, o simplemente por ra-

zonas de conveniencia experimental: disminución de solubilidad, aumento o disminución de la velocidad de separación entre fases, variación de densidad, variación de la constante dieléctrica, etc.

Una posibilidad más para mejorar la aplicación de las mezclas de disolvente es considerar su efecto sinérgico, es decir, la mejora de cualquiera de las propiedades independientes de un disolvente puro cuando se encuentra en presencia de otro disolvente en una relación de composiciones que dependerá de la naturaleza química de los dos.

Si la mezcla de disolvente se compone, como ocurre usualmente, por un disolvente de actividad baja (inerte) y otro activo, que suele ser un disolvente polar con grupos dadores, se pueden conseguir incrementos significativos en la extracción de especies complejas, respaldados por una extracción muy restringida de los ligandos que han formado el complejo (9). La magnitud de este efecto sinérgico depende mucho de la constante dieléctrica del disolvente activo, decreciendo a medida que esta constante disminuye, aunque esta afirmación parece no ser válida si el disolvente activo es un alcohol (10).

B. - Solubilidad del disolvente inmiscible

Que un disolvente sea inmiscible en agua no significa que su solubilidad sea nula, sino que estará más o menos restringida. Cuando se trabaja con sistemas que implican un cambio de disolvente interesa que el

disolvente en el cual se va a verificar la extracción sea lo menos soluble posible en el disolvente original a fin de conseguir que éste se sature rápidamente del nuevo disolvente evitando pérdidas por efecto de la solubilidad que pueden llevar a que la extracción no resulte completa, al repartirse el soluto entre ambos disolventes (11).

Este es un aspecto práctico, ya que conduce a mejorar lo más posible el rendimiento de la operación de cambio de disolvente, y de esta forma un detalle a tener en cuenta es la densidad del disolvente inmiscible que se va a utilizar, ya que de acuerdo con el modo de operación que va a ser empleado puede interesar que sea más o menos denso que el disolvente original, buscando también una clara separación de fases.

C. - Estabilidad

El primer requisito necesario de un disolvente es que sea un líquido estable a temperatura ordinaria de operación. Además, interesa cuando se trata de seguir estudios espectrofotométricos que no sea fotosensible ni fácilmente polimerizable, ya sea por efecto del tiempo, ya por fotosensibilidad, o bien por la presencia de trazas "activas" en solución que actúen como inductores o catalizadores de esa polimerización o, en general, desnaturalización o envejecimiento.

Con respecto a la posible reacción con el soluto, todo de

pende de lo que se quiera conseguir, ya que una reacción soluto-disolvente puede llegar a ser muy favorable si no resulta competitiva con la reacción principal que se va a estudiar.

Una circunstancia de tipo físico importante es que la volatilidad del disolvente sea mínima con la temperatura, ya que de otra forma la concentración del soluto iría variando de acuerdo con ella, lo que influiría negativamente en la reproducibilidad de la extracción o de las medidas que se van a realizar posteriormente.

D. - Características analíticas

Las propiedades que definen si un proceso químico es aprovechable con fines analíticos son la sensibilidad y la selectividad.

Mediante un proceso de extracción se busca generalmente modificar ambas propiedades de manera que se consiga una mejora con respecto a una situación primitiva, p.e. en el disolvente original. Si se alcanza una preconcentración de la muestra es lógico que la sensibilidad haya aumentado, pero aun en el caso de que esta preconcentración no pueda conseguirse, la sensibilidad de un proceso de medida analítica de la nueva solución puede ser mayor que en el disolvente primitivo porque se haya exaltado la propiedad que vaya a ser medida.

De la misma manera, y ya se indicó anteriormente, el

proceso de extracción puede influir positivamente en la selectividad de una reacción analítica, y esta propiedad será comentada más adelante.

E. - Factores de las que depende la extracción en relación al disolvente.

Un proceso de extracción líquido-líquido no se verifica simplemente poniendo en contacto dos disolventes inmiscibles. Generalmente hay que preparar el problema de composición determinada en el disolvente original para favorecer el cambio de fase. Eso significa que las propiedades de las soluciones acuosas pueden acotar el proceso de extracción en un intervalo más o menos amplio.

Así, la acidez del medio acuoso puede hacer que una especie iónica determinada sea predominante o no en un intervalo definido de pH. Si esta especie es extraíble en un segundo disolvente, opera fuera de este intervalo de pH lleva a rendimientos inferiores a los que puedan esperarse o al fracaso total de la operación. Aquí, por tanto, puede tenerse en cuenta otra vez la selectividad de la operación en los términos en que se comentó anteriormente al tratar en general el proceso de cambio de disolvente. El intervalo apropiado de acidez puede ser ampliado cuando se utilizan mezclas de disolventes con preferencia a un disolvente puro (10).

Sin embargo, no debe de olvidarse que si el segundo disolvente posee grupos de naturaleza básica, puede protonarse por el mismo.

ple contacto entre ambas fases (disolución ácida-segundo disolvente) pudiendo aumentar en este caso su solubilidad con la consiguiente modificación de las circunstancias en las que se desarrolla la operación de cambio de disolvente que pueden conducir a una mejora de la selectividad o de la sensibilidad de la operación analítica de medida.

Es sabido que la presencia de otros solutos en el seno del disolvente original del problema (sales iónicas, sales en general, otras sustancias con propiedades diferentes (12)) pueden tener influencia en el proceso de extracción. Estas sustancias pueden tener la propiedad de disminuir la solubilidad de un disolvente orgánico en la fase acuosa (que se supone es el disolvente original) si se encuentra presente en ella en grandes concentraciones. Existe un caso extremo que sería la insolubilización total del segundo disolvente, el cual sería totalmente miscible con el original (13). Este comportamiento recibe en general el nombre de efecto "salting-out".

Por otra parte la presencia de electrolitos del tipo sal iónica en el seo del disolvente original puede tener un efecto contrario al anterior y llegar a impedir la operación de cambio de disolvente, bien por desnaturalización de la estructura del agua o bien por favorecer la disociación del soluto que se intenta extraer. En realidad, ambos fenómenos - pueden considerarse el mismo, desde el momento que un cambio de la estructura del disolvente, en este caso puede ser el agua, tiene que mo

dificar las propiedades de las sustancias disueltas.

La admisión de esta idea lleva a considerar la validez de los modelos discontinuos propuestos para la estructura del agua con preferencia a los modelos continuos. Este aspecto teórico no ha sido considerado hasta ahora en el campo de la Química Analítica, ya que por ejemplo la presencia de grandes cantidades de ClO_4^- se han utilizado para la regulación de la fuerza iónica de las disoluciones ignorando el efecto desnaturalizante de este ión en la estructura del disolvente, y por tanto no interpretándose, por supuesto por falta de datos experimentales convincentes, las diferencias de comportamiento observadas cuando se utilizan otros solutos iónicos como reguladores de fuerza iónica (2,14).

Los iones que ejercen este efecto neto de destrucción de estructura son aquellos que tienen un gran tamaño en relación a su carga, es decir, en el caso de los aniones se comportan así los neutros (NO_3^- , ClO_4^- , etc.), y en el caso de los cationes, también los neutros o poco ácidos (K^+ , NH_4^+ , etc.). El efecto contrario, de formación de estructuras, se achaca a los iones con una relación carga/radio alta (cationes ácidos como Mg^{2+} , Al^{3+} , etc., y aniones básicos OH^- , F^- , etc.). En algunos casos estos dos efectos se pueden llegar a compensar, así por ejemplo el Na^+ es ordenante y el NO_3^- relajante, por lo que la presencia de NO_3Na en una disolución acuosa tal vez no llegue a afectar la estructura del agua (15).

Un aspecto complementario que se debe también considerar en cuanto a las grandes concentraciones de algunos solutos, con independencia de su naturaleza de electrolito fuerte o débil, es que pueden actuar también como neutralizantes de cargas en aquellos solutos que por su naturaleza puedan formar complejos de asociación iónica, mejorándose las condiciones en que se desarrolla la extracción o incluso haciéndola posible (16). Es necesario, en este caso, operar en presencia de disolventes que posean una constante dieléctrica baja a fin de asegurar la formación del par iónico resultante.

Para poder sacar el mayor partido analítico de la operación de extracción, puede ser conveniente volver otra vez al disolvente original o, en general, pasar a un tercer disolvente, siendo el segundo disolvente vehículo para conseguir una finalidad concreta (por ejemplo, aumentar la selectividad de la operación). No solo el aumento de la selectividad es el factor determinante de la necesidad de proceder a una retroextracción, sino que esta operación se puede llevar a cabo buscando una dilución controlada de las muestras para intentar operar en condiciones de máxima sensibilidad en el proceso posterior de medida.

Aparte de todo lo considerado como factores de los que depende la extracción en relación al disolvente, también a la hora de proceder a la elección del disolvente que se considere más adecuado para verificar una operación analítica determinada, hay que tener en cuenta también

bién otros factores, que inciden sobre la viabilidad práctica y la amplitud de aplicación del método analítico que se intenta proponer. Así, no deben olvidarse circunstancias tales como: aspectos cinéticos de la operación, toxicidad del segundo disolvente, inflamabilidad, coste del disolvente y facilidad de obtención en el grado necesario de pureza, y finalmente atender a las necesidades particulares de cada técnica analítica de medida.

1.2. - ESQUEMA DE TRABAJO

Para intentar cumplir con el objeto propuesto en esta Memoria (ver pág. 5), y teniendo en consideración las premisas establecidas en 1.1, se ha de proponer ahora un esquema de operación práctica a fin de poder estudiar las variables físico-químicas y las circunstancias experimentales que influyen en la reacción de formación de complejos Hg(II)/NX en presencia de un segundo disolvente.

La extracción de un posible complejo Hg(II)/NX fué intentada por Pribil y Veselý (17), quienes publicaron los resultados de la extracción de algunos complejos metálicos del NX con cloruro de trioctilamonio (Aliquat 336-S) en disolución clorofórmica, ya que esta sustancia se había revelado capaz de extraer complejos metálicos de ácidos aminopolicarboxílicos tales como el AEDT, APDT y AHEDT (18,19). Pribil y Veselý establecieron que el complejo mercuríco de NX, al cual no asignaron estructura, solamente se puede extraer en medio SO_4H_2 0,1N/ SO_4Na_2 0,1M, y sin conseguir buenos resultados ya que la presencia de haluros, Cl^- y Br^- , hace que la extracción sea parcial o llega a inhibir la reacción.

En la bibliografía no se registran más intentos de extracción de los complejos Hg(II)/NX. Otros complejos del NX con diferentes iones metálicos sí pueden ser extraídos en condiciones experimentales particulares para cada caso y disolvente utilizado. Como no coinciden plenamente con el problema que se trata de resolver, no serán comentadas en este

capítulo y solamente se hará referencia de ellas en el caso de que puedan tener relación con las experiencias que más adelante se expongan.

El esquema de operación que se va a seguir para la obtención de los resultados experimentales se encuentra reflejado en el diagrama de la Fig. 2.

Para poder seguir un camino experimental sistemático se debe primeramente atender a la adecuada elección del segundo disolvente o disolventes. Se estudian disolventes miscibles con el agua, disolvente original de los complejos, y por consiguiente también disolventes no miscibles.

El uso de los disolventes miscibles puede justificarse por el hecho de que su presencia pueda modificar la sensibilidad y la selectividad de la determinación espectrofotométrica de trazas de Hg(II) , y por supuesto aquellas constantes y parámetros que definen cada uno de los otros tipos de reacción posibles.

Los disolventes no miscibles con el agua pueden permitir la extracción de los sistemas Hg(II)/NX , tanto para dar lugar a métodos de determinación espectrofotométrica sensibles y selectivos, como posibilitar la preconcentración de pequeñas concentraciones de Hg(II) en forma de complejo, y también como consecuencia de esto, la separación del Hg(II) de otros iones, aspecto este estrechamente relacionado con la se-

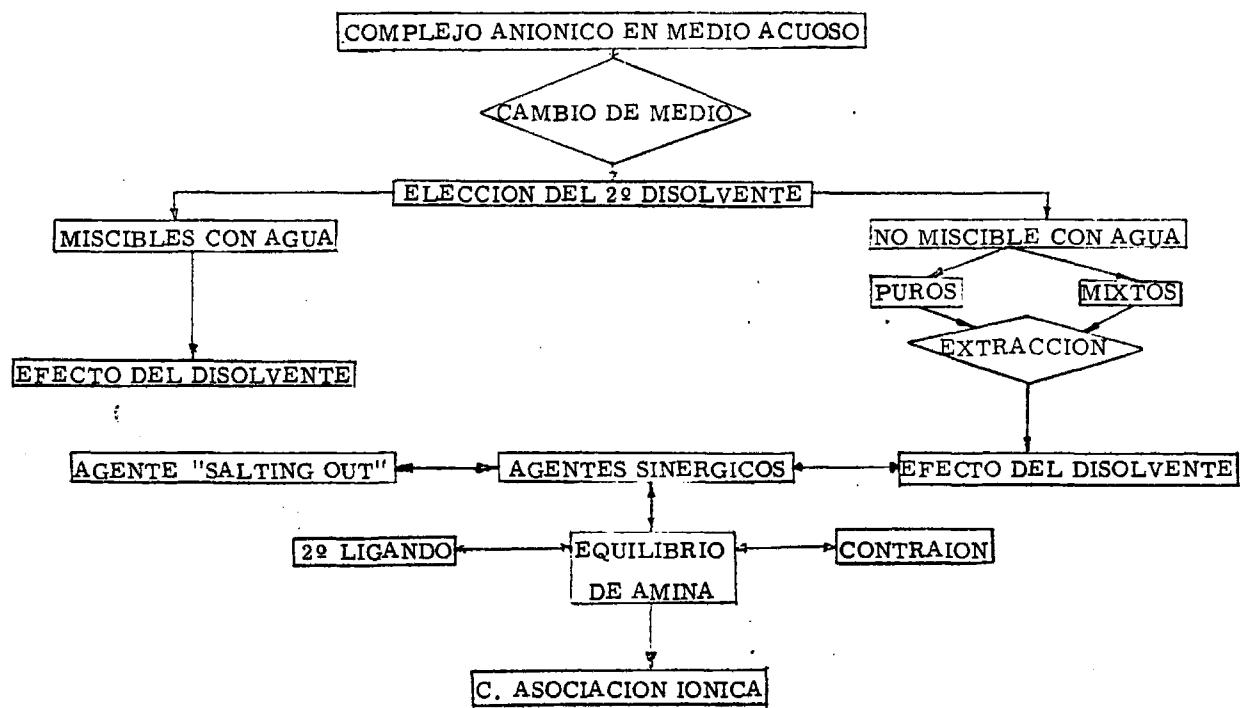


Fig. 2. Diagrama del esquema propuesto de trabajo.

lectividad de la determinación espectrofotométrica que se intenta llevar a cabo.

El estudio experimental del comportamiento de estos disolventes no miscibles ha de atender tanto a la investigación de disolventes puros, como mezclas de disolventes que puedan modificar positivamente las condiciones o consecuencias analíticas de la extracción. Esto hace que tenga que considerarse con cuidado la posibilidad de que se den efectos sinérgicos que hagan más factible la consecución de resultados experimentales óptimos.

Como los complejos quelatos Hg(II)NX tienen carácter aniónico (2, 5) cuando se encuentra en solución acuosa y en condiciones de acidez del medio tales que aseguren una formación más completa de ellos (no hay que olvidar que la reacción depende de la acidez del medio debido a la reacción de competencia del NX con el H^+ que tiende a impedir la formación de dichos complejos cuando la acidez es alta) es necesario considerar que los disolventes no miscibles que puedan ser objeto de elección tienen que cumplir con una serie de condiciones que hacen que las posibilidades de opción sean restringidas.

Es evidente que puede intentarse realizar la operación de extracción simplemente por un reparto favorable de los complejos Hg(II)NX en un segundo disolvente puesto en contacto con el medio original, para lo cual casi resulta imprescindible considerar que el disolvente tenga que ser activo o que las circunstancias de operación sean tan especiales que

permitan la solubilización de un edificio molecular tan voluminoso como el de estos complejos, a través de un mecanismo de compensación de cargas negativas, bien sea por iones positivos existentes en el medio acuoso o por la actividad propia del disolvente originada por su estructura química más que por sus propiedades dieléctricas.

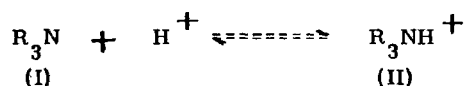
Una vez conocido el comportamiento de varios tipos de disolventes puede disponerse de datos que permitan una opción más restringida entre ellos. Ahora bien, lo que interesa conseguir a partir de este punto es mejorar las condiciones de extracción y por ello ha de recurrirse a estudiar el comportamiento del sistema estudiado en presencia de posibles "agentes sinérgicos".

Desde este punto de vista hay que distinguir el papel que van a jugar estos agentes sinérgicos en el mecanismo de la extracción. Como se ha de considerar que el equilibrio principal del sistema Hg(II)/NX es una reacción de complejación ión metálico-ligando orgánico, es lícito suponer que pueda llegar a formarse un quelato ternario, (ión metálico-primer ligando-segundo ligando), actuando como segundo ligando el agente sinérgico, el cual en el caso del complejo ternario HMTA/Hg(II)/NX podrá, tal vez, desplazar a la amina, verificándose un cambio de ligando si la HMTA no tiene características sinérgicas.

Además, si el agente sinérgico posee propiedades acido-

base su actuación puede contemplarse desde otro punto de vista ya que si las condiciones de operación son favorables para ello, puede adoptar una estructura catiónica, con lo cual favorecerá la neutralización de cargas negativas de los complejos aniónicos originales, simplemente por creación de contraiones que facilite, o favorezca, la extracción.

Puede darse el caso de que la sustancia que presente sinergismo posea características tales que por una parte puede actuar como segundo ligando y por otra de contraión, repartándose su concentración analítica para poder atender a los dos papeles que ha de jugar. Así, por ejemplo, en el caso de los compuestos animados por presentar el equilibrio ácido-base



la especie (I) puede actuar como agente sinérgico en forma de segundo ligando en el complejo ternario y la especie (II) de contraión, que en presencia de un complejo aniónico ternario formado con la especie (I) puede formar un par iónico. Es evidente que la existencia de ambas especies es función del pH, por tanto, el complejo ternario de asociación iónica, resultado del solapamiento de los dos efectos anteriores, podrá ser extraído en el segundo disolvente, pudiéndose conseguir en algunos casos un incremento en la selectividad de la reacción debido a este comportamiento doble de la amina.

Dentro de cada capítulo experimental se ha hecho una interpretación de los resultados obtenidos reservando para el capítulo V, una breve discusión comparativa de lo expuesto en esta Memoria.

PARTE EXPERIMENTAL

SIMBOLOS EMPLEADOS

CARACTERES LATINOS

A: Absorbancia

\bar{A} : Valor medio de la absorbancia

A_{ex} : Valor experimental de la absorbancia

A_{max} : Absorbancia máxima teórica en un diagrama de variaciones continuas o en una representación de la razón molar

a: Absorbancia específica expresada en $l \cdot g^{-1} \cdot x \cdot cm^{-1}$.

A-LA2: Cambiador aniónico líquido, tipo "Amberlita": R_2NH

A.P.: 3-amino-1-propanol

(ac): Fase acuosa (también (w))

CitH: Acido cítrico

D_M : Coeficiente de partición total de un ión M

D_{MR_n} : Coeficiente de partición total de un complejo MR_n

D_{RH} o D_R : Coeficiente de distribución de un reactivo quelatante RH ó R

DFG: Difenilguanidina

DFGH⁺: Catión difenilguanidinio

E: Grado de extracción

%E: Grado de extracción expresado en tanto por ciento

$E_{M_m R_n}$: Constante de extracción de un complejo $M_m R_n$

EA: Etanolamina

HMTA: Hexametilentetramina

K_{AS} : Constante de asociación de un complejo hipotético

K_{as} : Constante de asociación de electrolitos fuertes

- K_f o K_f^w : Constante de formación de un complejo hipotético en agua
- K_f^{ROH} : Constante de formación de un complejo en medio hidroalcohólico
- $K_{M_m L_n}$: Constante de formación del complejo $M_m L_n$
- K_{RH} : Constante de disociación del RH
- K_S : Constante de autoionización de un disolvente S.
- N: Número de Avogadro
- NX: Naranja de Xilenol
- (o): Fase orgánica
- pH: Valor convencional de la concentración de protones
- pH_A : pH de la solución final resultante en un medio hidroalcohólico
- pH_R : pH de la solución reguladora utilizada
- pH_e : pH de extracción
- $pH_{1/2}$: pH de semiextracción
- pK: Constante de disociación
- pK_a : Constante de disociación ácida
- R: Relación de extracción = V_{ac}/V_o
- T: Temperatura en grados centígrados
- TEA: Trietanolamina
- t: tiempo cinético o en su caso valor "t" de Student
- t_{ag} : tiempo de agitación
- V_o : Volumen de fase orgánica
- V_w : Volumen de fase acuosa (también V_{ac})
- (w): Fase acuosa (también (ac))
- x_i : Fracción molar de una especie i

- x_{\max} : Fracción molar correspondiente a la estequiometría del complejo en un diagrama de variaciones continuas
- Y: Escala de absorbancia normalizada
- Y_{\max} : Absorbancia normalizada máxima experimental
- Z_i : Carga de un ión genérico i

CARACTERES GRIEGOS

- α : Grado de disociación
- $\% \alpha$: Grado de disociación expresado en tanto por ciento
- ϵ : Absortividad molar en $\text{lxmol}^{-1} \text{ x cm}^{-1}$
- λ : Longitud de onda en nanometros
- μ : Fuerza iónica
- ρ : Densidad en g/cm^3

CARACTERES ESPECIALES

- ϵ : Constante dieléctrica de un disolvente, o de un medio disolvente
- A^+ / B^- : Par iónico

MEDIOS UTILIZADOS

-32-

A) REACTIVOS

- Naranja de Xilenol. - Se utiliza producto "Merck", de fórmula empírica $C_{31}H_{28}N_2O_{13}Na_4$ y peso molecular 760,60. La pureza, salvo Na, no es menor del 96 %.
- Nitrato mercúrico. - Se utiliza producto "Merck", de fórmula empírica $(NO_3)_2Hg$ y peso molecular 324,63. Calidad Erg B.6.
- Difenilguanidina. - Se emplea producto "Fluka", de fórmula empírica $(C_6H_5NH)_2CNH$ y peso molecular 211,27.
- Amberlita tipo LA?. - Se emplea producto "Serva", con ión Cl^- como contraión, de calidad práctica.
- Fosfato disódico. - 0,40 M: 143,26 g/l de $PO_4HNa_2 \cdot 12 H_2O$ (May & Baker).
- Acido cítrico. - 0,20 M: 42,22 g/l de $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (Merck, p.a.)
- Alcoholes. - Metanol (May & Baker); Etanol (May & Baker); Propanol (May & Baker); Isopropanol (May & Baker); Etilenglicol (Merck, p.a.) y Glicerina (Merck, p.a.)
Isoamílico; butílico y isobutílico (Panreac)
- Cloroformo. - (Panreac)
- Diversos reactivos inorgánicos y orgánicos de calidad p.a., de diferentes marcas, empleados para la realización de los estudios en medios semiacuosos y no acuosos, así como para la preparación de soluciones

auxiliares.

B) APARATOS

- Espectrofotómetro registrador de doble haz, "Beckman". Mod. DK. 2A.
- Espectrofotómetro manual provisto de haz sencillo, "Unicam". Mod. SP-600.
- pH-metro "Metrohm". Mod. Titriscope E-516, provisto de electrodos combinados de vidrio-calomelanos "Metrohm" Mod. EA120.
- Agitadores magnéticos "Metrohm".
- Cronómetro "Duward".
- Termómetros (error $\pm 0,5$ °C).
- Centrifugadora de tubos de ensayo de 0-5000 r.p.m.
- Balanza de precisión "Sauter" Mod. 414/51 sensibilidad 0,1 mg.
- Termostato "Haake", de 0-100° C.

C) MATERIAL Y ACCESORIOS

- Buretas de precisión y autollenado "Protón" de 10 ml.
- Buretas de precisión, "Preciss", de 25 ml.
- Matraces aforados "Afora" y "Protón" de 10, 25, 50, 100, 250, 500, y 1000 ml.
- Pipetas graduadas de punta de vidrio "Kimax" de 2 ml de gran precisión.
- Pipetas "Brand" (Blan Brand) y "Afora" de precisión, de 1, 2, 5, 10 y 25 ml.
- Pipetas Pasteur de elaboración propia.
- Vasos de precipitación de vidrio "Pyrex", de 10, 50, 100 y 200 ml.
- Embudos de extracción de vidrio "Pyrex" de 100 y 250 ml provistos de llave de teflón.
- Tubos de extracción de vidrio "Pyrex" Sovirel. 461.152 p, provistos de tapón de rosca.
- Cubetas espectrofotométricas de vidrio, de 1 cm. de paso óptico de "Thermal Syndicate Ltd".
- Cubetas espectrofotométricas de vidrio provistas de tapón esmerilado y cierre hermético de 1 cm de paso óptico "Cathodeon Ltd".
- Dosificadores.

II. - ESTUDIO ANALITICO DE LA REACCION DE FORMACION DE
COMPLEJOS (Hg(II)/NX EN PRESENCIA DE DISOLVENTES
MISCIBLES CON EL AGUA

II.1.-INTRODUCCION : PROPIEDADES DE LOS DISOLVENTES UTILIZADOS

Entre los posibles compuestos orgánicos que por ser líquidos pueden ser utilizados como medios de disolución de electrolitos, se va a proceder a efectuar un estudio particular de un grupo pequeño de ellos, caracterizados por su franca miscibilidad con el agua y por poseer en su molécula grupos funcionales que poseyendo grupos capaces de dar pares de electrones, puedan ser aptos para modificar las condiciones de disociación de los complejos de Hg(II)/NX respecto a los ya conocidos (2, 3, 4, 5).

Se ha considerado que los disolventes miscibles que pueden ser referidos en este estudio son aquellos que puedan poseer grupos -OH, ya que su carácter ácido puede no ser demasiado patente en medio acuoso, y ya que habiéndose estudiado previamente el efecto que los grupos amino ($-\text{NH}_2$), ejercen sobre la formación de los complejos (2, 4), se considera que es necesario conocer en forma paralela, el efecto de los átomos de oxígeno sobre el mecanismo de formación y características analíticas de los complejos.

Para abordar el estudio de la reacción entre el ión Hg(II) y NX en medios miscibles con el agua, se va a recurrir a la utilización de una serie de alcoholes tales como metanol (MeOH), etanol (EtOH), propanol (PrOH), isopropanol (Pr^iOH), etilenglicol y glicerina. Todas estas sustancias, en principio, pueden considerarse teóricamente como derivados de la molécula de agua en la que se ha sustituido un átomo de hidrógeno

por restos alquílicos o hidroxialquílicos.

Por otra parte, debido a su carácter de dadores de pares de electrones pueden sustituir a las moléculas de agua en compuestos de coordinación, modificando la constitución de las capas de solvatación. Esta característica, unido a la completa miscibilidad con el agua, punto de ebullición, amplio intervalo de valores de la constante dieléctrica, estabilidad a temperatura ambiente, facilidad de manipulación y escasa volatilidad de las disoluciones resultantes, parecen resultar aptos para nuestros fines concretos.

Además de estas sustancias, se ha recurrido a utilizar - medios en los que se incluye acetona (Me_2CO), con el fin de comprobar si los dos pares de electrones no enlazantes que posee el átomo de oxigeno del grupo carbonilo son capaces de ejercer el mismo efecto se que ha buscado en los alcoholes estudiados, ya que las propiedades coligativas y el valor de la constante dieléctrica no hacen que la acetona, como disolvente, sea algo diferente a los alcoholes mencionados, salvando, claro está, las diferencias debidas a la distinta naturaleza química.

Los alcoholes desde el punto de vista del comportamiento ácido-base, pueden considerarse como disolventes moleculares anfipróticos. Debido a este carácter anfótero se establece un intercambio de iones hidrógeno entre las moléculas que se comportan como ácido y como base; es

te equilibrio de autoprotólisis o autoionización se simboliza mediante la siguiente ecuación química por



donde ROH_2^+ es el protón solvatado y RO^- la base conjugada del alcohol. Por supuesto, en este equilibrio las especies iónicas consideradas se encuentran solvatadas por moléculas de alcohol.

La constante de autoprotólisis, K_S , liga a las tres especies en el equilibrio, ROH , ROH_2^+ y RO^- , mediante la ecuación

$$K_{\text{ROH}} = \frac{(a_{\text{ROH}_2^+}) (a_{\text{RO}^-})}{(a_{\text{ROH}})^2}$$

suponiendo que $a_{\text{ROH}} = 1$, la anterior expresión queda reducida a

$$K_{\text{ROH}} = (a_{\text{ROH}_2^+}) (a_{\text{RO}^-})$$

que constituye el denominado, producto iónico del disolvente.

Los valores de la constante de autoprotólisis, así como las constantes dieléctricas de los disolventes que se van a considerar se encuentran reseñados en la tabla II.

TABLA II

Valores de la constante de autoprotólisis y constante dieléctrica

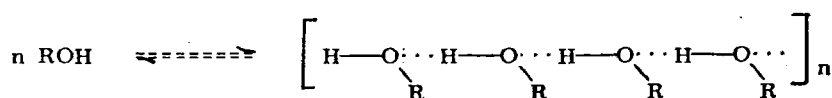
| Disolvente | T(°C) | pK _S | Ref. | Constante | Dieléctrica |
|--------------|-------|-----------------|----------|-----------|-------------|
| | | | | Valor | T(°C) (23) |
| Metanol | 25 | 16,7 | (20) | 32.70 | 25 |
| Etanol | 25 | 19.1 | (20) | 24.55 | 25 |
| Propanol | 25 | 19.4 | (20) | 20.33 | 25 |
| Isopropanol | 25 | 20.8 | (20) | 19.92 | 20 |
| Etilenglicol | 25 | 15.7 | (21, 22) | 37.70 | 20 |
| Glicerina | -- | -- | -- | 42.50 | 20 |
| Acetona | -- | -- | -- | 20.70 | 25 |

Los puntos de ebullición de los alcoholes presentan el mismo incremento característico al aumentar el peso molecular, que los correspondientes hidrocarburos. Sin embargo, los puntos de ebullición de los alcoholes son muy superiores a los que presentan los hidrocarburos de peso molecular comparable, y al aumentar la ramificación del grupo alquíno, el punto de ebullición desciende, como puede verse si se comparan los puntos de ebullición de alcoholes asómeros de tres átomos de carbono 97,2°C para el propanol y 82,3°C para el isopropanol).

Los puntos de fusión de los alcoholes normales superiores al

propanol (p.f. = 126°C) también crecen al aumentar el peso molecular. En cuanto a los efectos estructurales sobre los puntos de fusión de los alcoholes se cumple que a mayor simetría molecular, se producen redes cristalinas más estables, lo cual se refleja en puntos de fusión más altos.

La comparación del punto de ebullición de un alcohol con el de un hidrocarburo de peso molecular semejante indica que los alcoholes hierven a temperaturas "anormalmente" altas. De manera análoga, el punto de ebullición del agua es "demasiado alto", si se compara su punto de ebullición con compuestos relacionables. Tales peculiaridades fueron aclaradas por W.M. Latimer y W.H. Rodebusch, en 1920 (x), que introdujeron el concepto de enlace de hidrógeno. Si se considera que el enlace -OH del grupo hidroxilo es de carácter parcialmente iónico, poseerá por ello un momento dipolar permanente. El extremo con carga positiva de este dipolo atrae al extremo con carga negativa del dipolo de una molécula adyacente de alcohol. Esta atracción se repite de manera indefinida, dando lugar a una asociación dipolo-dipolo de todas moléculas presentes: "clusters", asociaciones lineales, etc.



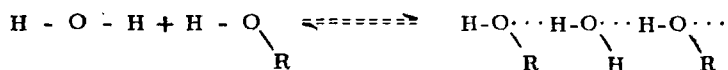
(x) En los artículos:

FERGUSON, L.N.; J. Chem. Educ. 33, 267 (1956)

GRORMAN, M.; J. Chem. Educ. 34, 304 (1957)

Se encuentra una discusión acerca de la influencia que el enlace de hidrógeno ejerce sobre las propiedades físicas de las sustancias.

La solubilidad de los alcoholes inferiores en agua está también una consecuencia del enlace de hidrógeno, que permite la miscibilidad, al ligar unas con otras las moléculas de ambas especies



Si la disposición estructural es adecuada se pueden producir enlaces de hidrógeno intramoleculares, dando lugar a quelatos cíclicos. Este tipo de enlace de hidrógeno, tiende a producirse cuando se pueden formar estructuras de quelatos de 5 o 6 eslabones.

Es sabido que la constante dieléctrica da idea acerca del poder disociante del disolvente. Cuando la constante dieléctrica de un alcohol o, en el caso general de un medio cualquiera es baja, será probable la formación de pares iónicos o agregaciones de especies iónicas, disminuyendo a medida que la constante dieléctrica aumenta. De otra manera, un electrolito fuerte es capaz de comportarse como fuerte en medios de constante dieléctrica alta, en ausencia de otros factores.

En la tabla II se citan los Valores de la constante dieléctrica de los alcoholes que se van a considerar y también de acetono. De acuerdo con estos valores, los medios disolvente-agua que van a ser utilizados serán menos disociantes que el propio agua y podrá esperarse un substancial cambio de propiedades de los complejos Hg(II)/NX en esos medios mixtos.

II.2. - EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ALCOHOL Y DE ACETONA, EN LOS ESPECTROS DE ABSORCION DEL NX

Se ha llevado a cabo un estudio del efecto de la concentración de disolvente orgánico en los espectros de absorción del NX, regulando la acidez de las soluciones mediante la mezcla amortiguadora - ácido cítrico (CitH)- PO_4HNa_2 , de pH_R 6,8 (24) para los alcoholes considerados y acetona. Se ha escogido este valor de pH_R , que no coincide plenamente con el recomendado (2,5), que es pH_R 7,1, debido a que la curva $A = f(\text{pH})$ para el complejo $\text{Hg(II)}/\text{NX}$ muestra que no hay variaciones entre pH 6,7 y 7,0. El valor del pH_R corresponde a la máxima sensibilidad analítica, y el escogido aquí permite operar con cierta comodidad sacrificando algo de sensibilidad a una mayor seguridad.

Procedimiento:

Se obtienen los espectros de absorción del NX en los disolventes considerados, variando la concentración del alcohol y acetona desde 0 a 50 %, manteniéndose constante el resto de las variables de la reacción. Se parte de una concentración de NX 10^{-3}M (1,0 ml) y de 2,5 ml de la mezcla reguladora, de pH_R 6,8, diluyéndose, en todos los casos, a 25,0 ml todas las muestras con agua destilada. En todos los casos se utilizan cubetas, provistas de tapón esmerilado, de 1 cm de paso óptico, utilizándose se como blanco espectrofotométrico aire.

De las experiencias efectuadas, se muestran en las figs. 3 y 4 los espectros de absorción del NX en EtOH y glicerina, elegidos como modelos de comportamiento de las disoluciones.

En el caso del MeOH, EtOH, PrOH, PrⁱOH y también - acetona aparecen dos máximos de absorción. El primero de ellos centrado a 445 nm, para una solución acuosa pura, que se toma como referencia, sufre un desplazamiento batocrómico a medida que aumenta la concentración de los disolventes considerados anteriormente, situándose el máximo para un 30-40 % de disolvente a 460 nm. . También a esta longitud de onda, se observa un efecto hipocrómico con el aumento de la concentración del disolvente.

Aparece en todos los casos considerados un punto isobético centrado a 485 nm.

El segundo máximo de absorción, centrado hacia 575 nm, sufre un desplazamiento batocrómico a medida que aumenta la concentración del disolvente, situándose para un 30 % de alcohol a 582 nm. También se aprecia en todos los casos un claro efecto hipercrómico, a esta longitud de onda, a medida que aumenta la concentración del disolvente.

En el caso de la glicerina (Fig. 4), la banda centrada a 445 nm, no presenta desplazamiento batocrómico ni tampoco efecto hipocrómico a medida que aumenta la concentración del alcohol, mientras que

a 575 nm se aprecia un desplazamiento batocrómico, cuando la concentración de alcohol es del 20 %, manteniéndose este desplazamiento, a concentraciones superiores. También en este caso se observa un ligero hipocrómico en la banda a 580 nm, contrario al estudiado anteriormente para el caso del MeOH, EtOH, etc.

En el caso del etilenglicol, el comportamiento es análogo al caso de la glicerina, si bien se observa un leve efecto hipocrómico en la banda centrada a 445 nm, que presenta también un ligerísimo efecto hipercrómico-batocrómico, a medida que aumenta la concentración de alcohol a 580 nm, pudiéndose por tanto considerarse como comportamiento intermedio entre la glicerina y el resto de los alcoholes considerados y la acetona.

De las características dieléctricas expuestas en la tabla II, se deduce, en principio, que el efecto batocrómico a 445 y 580 nm puede ser debido a la polaridad del medio, máxima en el caso de la glicerina y por tanto despreciable la posibilidad de formación de pares iónicos o compuestos de asociación, o bien al enlace de hidrógeno originado entre las moléculas de alcohol y agua, por mezcla de estas dos sustancias.

Los efectos hipocrómico a 445 nm e hipercrómico a 580 nm pueden, en principio, ser asignados a las características ácido-base de los alcoholes correspondientes, ya que se comprueba experimentalmen

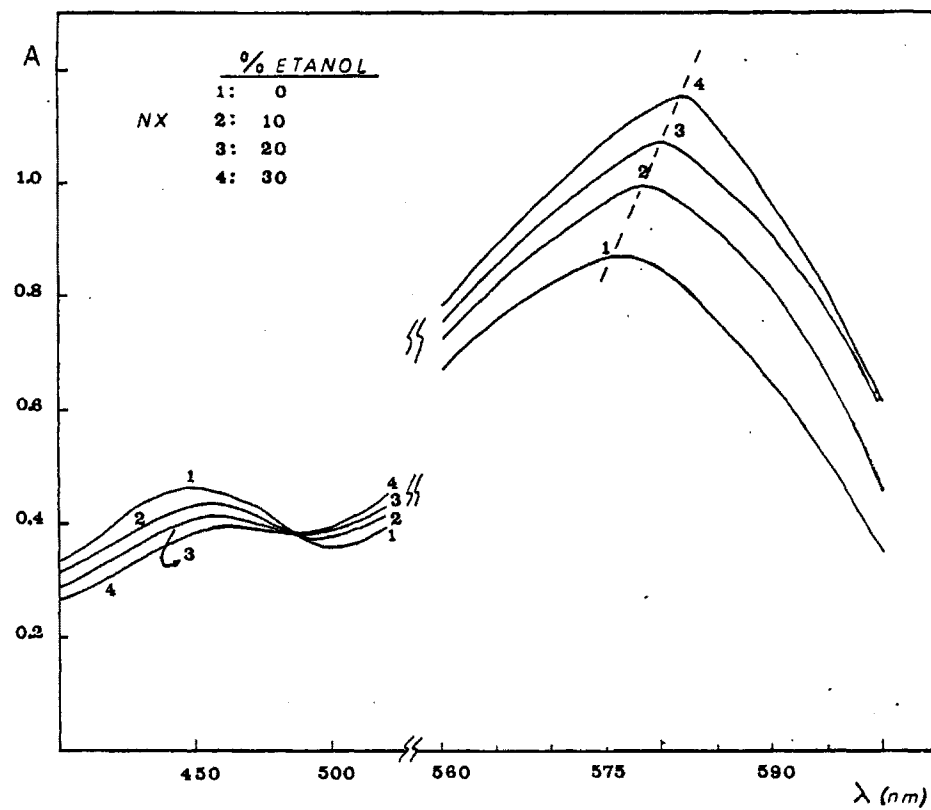


Fig. 3. Efecto de la concentración de EtOH.

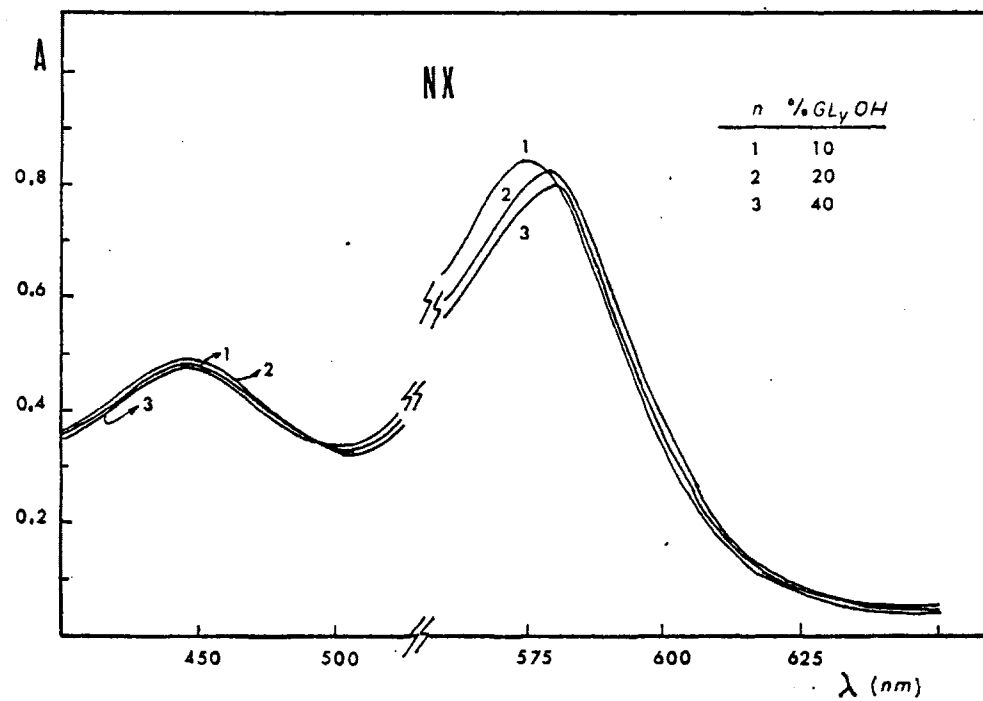
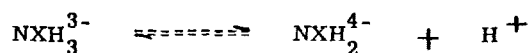


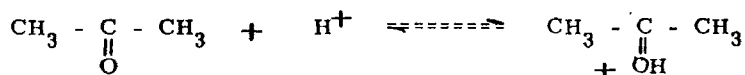
Fig. 4. Efecto de la concentración de glicerina.

te el aumento del pH de las soluciones semiacuosas resultantes respecto al pH de la solución reguladora utilizada en estas experiencias. Este comportamiento se puede ilustrar admitiendo el equilibrio ácido-base correspondiente a las especies del NX que predominan al pH de las experiencias realizadas, las cuales pueden ser representadas por NXH_3^{3-} y NXH_2^{4-} , según el diagrama correspondiente al NX en el que se representa $\log c_i = f(\text{pH})$ representado en la fig. 17. El equilibrio en cuestión puede ser expresado como



Este equilibrio, en presencia de alcohol se desplaza hacia la especie NXH_2^{4-} , como consecuencia del aumento del pH o lo que es lo mismo de la eliminación de H^+ producido por la presencia del alcohol.

En el caso de la acetona se debe cumplir



ya que se observa que la presencia de esta sustancia elimina H^+ del medio, lo que explica los efectos hipocrómico a 445 nm e hipercrómico a 580 nm, y por sus características dieléctricas los desplazamientos batocrónicos a 580 nm en comparación con otros sistemas estudiados, ya que constituye el caso más patente de desplazamiento batocrómico proporcional a la concentración de disolvente.

II. 2.1- ESTUDIO COMPARATIVO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACION DE DISOLVENTE EN LA ABSORTIVIDAD MOLAR DEL NX

Se ha llevado a cabo un estudio espectrofotométrico del efecto de la concentración de los disolventes considerados, en los dos máximos de absorción que presenta el NX, es decir, a 450 y 580 nm, manteniendo constante el valor del pH_A , a fin de calcular la absorptividad molar y su comportamiento respecto al agua tomada como referencia.

Procedimiento:

Se miden a 450 y 580 nm, las absorbancias producidas por soluciones que contienen 0,50 ml de $NX 10^{-3} M$ 2,5 ml. de soluciones reguladoras ($CitH-PO_4HNa_2$) y concentraciones variables de los disolventes utilizados, con posterior dilución de las muestras a 25,0 ml con agua destilada, siendo el pH_A de las soluciones resultantes de 6,0 y 8,0. En todos los casos se utilizan cubetas provistas de tapón esmerilado de 1 cm de paso óptico y agua destilada como blanco espectrofotométrico.

De las experiencias efectuadas se resumen en la tabla III y IIIa los valores de las absorptividades molares del NX, que corresponden a concentraciones de disolvente del 20 y 40 %, así como el valor de la constante dieléctrica de las distintas mezclas agua-disolvente de las diluciones resultantes, sin tener en cuenta para su cálculo el valor de la constante dieléctrica de los otros componentes por tratarse de un estudio

comparativo.

Como puede apreciarse se cumple que:

a) A 450 nm y pH 6,0 y 8,0 existe un ligero aumento en el valor de la absorptividad molar del NX a medida que aumenta la concentración de disolvente si se compara con el del NX en agua, siendo este comportamiento más acusado a concentraciones más elevadas de disolvente. Solamente el caso del etilenglicol y glicerina muestran valores similares y ligeramente superiores al caso del agua.

b) A 580 nm y pH 6,0 y 8,0 existe una clara disminución en el valor de la absorptividad molar del NX a medida que aumenta la concentración de disolvente, siendo este comportamiento más acusado a concentraciones superiores de disolvente, cuando se compara con el del NX en agua, siendo este valor menor en aquellos disolventes de menor constante dieléctrica.

c) A 450 nm, el NX en los medios utilizados experimenta un ligero efecto hiperocrómico respecto al del NX en agua, tomada como referencia.

d) A 580 nm el NX en los medios utilizados experimenta un notable efecto hipocrómico respecto al del NX en agua, tomada como referencia.

En los dos casos últimos, también se pone de manifiesto que los efectos hiper e hipocrómicos son más acusados cuando menor es la constante dieléctrica del medio hidroalcohólico.

TABLA III

| DISOLVENTE | Absortividad molar 450 nm ($1.\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) | | Constante Dieléctrica |
|--------------|--|--------------------|--------------------------|
| | $\text{pH}_A = 6$ | $\text{pH}_A = 8$ | |
| Agua | 1.20×10^4 | 4.5×10^3 | 78,54 |
| Etanol | | | |
| 20 % | 1.28×10^4 | 4.75×10^3 | 67.74 |
| 40 % | 1.30×10^4 | 5.25×10^3 | 56.94 |
| Metanol | | | |
| 20 % | 1.25×10^4 | 5.25×10^3 | 69.37 |
| 40 % | 1.30×10^4 | 5.75×10^3 | 60.20 |
| Propanol | | | |
| 20 % | 1.25×10^4 | 4.75×10^3 | 66.89 |
| 40 % | 1.30×10^4 | 5.50×10^3 | 55.25 |
| Isopropanol | | | |
| 20 % | 1.25×10^4 | 5.25×10^3 | 66.81 |
| 40 % | 1.30×10^4 | 5.75×10^3 | 55.09 |
| Etilenglicol | | | |
| 20 % | 1.25×10^4 | 4.75×10^3 | 70.37 |
| 40 % | 1.28×10^4 | 5.00×10^3 | 62.20 |
| Glicerina | | | |
| 20 % | 1.25×10^4 | 4.75×10^3 | 71.33 |
| 40 % | 1.25×10^4 | 4.75×10^3 | 64.12 |

TABLA IIIa

| DISOLVENTE | Absortividad molar 580 nm ($1. \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | | Constante Dieléctrica |
|--------------|--|--------------------|--------------------------|
| | $\text{pH}_A = 6$ | $\text{pH}_A = 8$ | |
| Agua | 6.00×10^3 | 3.35×10^4 | 78, 54 |
| Etanol | | | |
| 20 % | 4.50×10^3 | 3.10×10^4 | 67.74 |
| 40 % | 3.00×10^3 | 2.90×10^4 | 56.94 |
| Metanol | | | |
| 20 % | 4.75×10^3 | 3.15×10^4 | 69.37 |
| 40 % | 3.25×10^3 | 2.90×10^4 | 60.20 |
| Propanol | | | |
| 20 % | 4.75×10^3 | 3.10×10^4 | 66.89 |
| 40 % | 2.75×10^3 | 2.80×10^4 | 55.25 |
| Isopropanol | | | |
| 20 % | 4.75×10^3 | 3.08×10^4 | 66.81 |
| 40 % | 2.75×10^3 | 2.90×10^4 | 55.09 |
| Etilenglicol | | | |
| 20 % | 5.00×10^3 | 3.20×10^4 | 70.37 |
| 40 % | 3.50×10^3 | 3.10×10^4 | 62.20 |
| Glicerina | | | |
| 20 % | 5.50×10^3 | 3.20×10^4 | 71.33 |
| 40 % | 5.50×10^3 | 3.15×10^4 | 64.12 |

II. 3. - EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE ALCOHOL Y DE ACETONA EN LOS ESPECTROS DE ABSORCION DEL COMPLEJO Hg(II)/NX.

Se ha llevado a cabo un estudio del efecto de la concentración de alcohol y acetona en los espectros de absorción del complejo Hg(II)/NX, en las mismas condiciones que el apartado II. 2.

Procedimiento:

Es análogo al expuesto en II. 2. manteniéndose constantes las concentraciones de NX ($1,0 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$); Hg(II) ($0,5 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$) y regulador de pH y se varía la concentración del disolvente considerado.

De las experiencias efectuadas, se demuestran los espectros de absorción del complejo Hg(II)/NX en EtOH (Fig. 5) y glicerina (Fig. 6), elegidos como modelos de comportamiento de las soluciones estudiadas.

En el caso del EtOH, MeOH, PrOH, Pr^iOH y acetona aparecen dos máximos de absorción. El primero de ellos, centrado a 445 nm para una solución acuosa pura, que se toma como referencia, muestra un efecto hipocrómico cuando aumenta la concentración del disolvente considerado, sin que exista desplazamiento batocrómico como ocurría en el caso del NX. El segundo máximo de absorción centrado hacia 580 nm, muestra un claro desplazamiento batocrómico, proporcional a la concen-

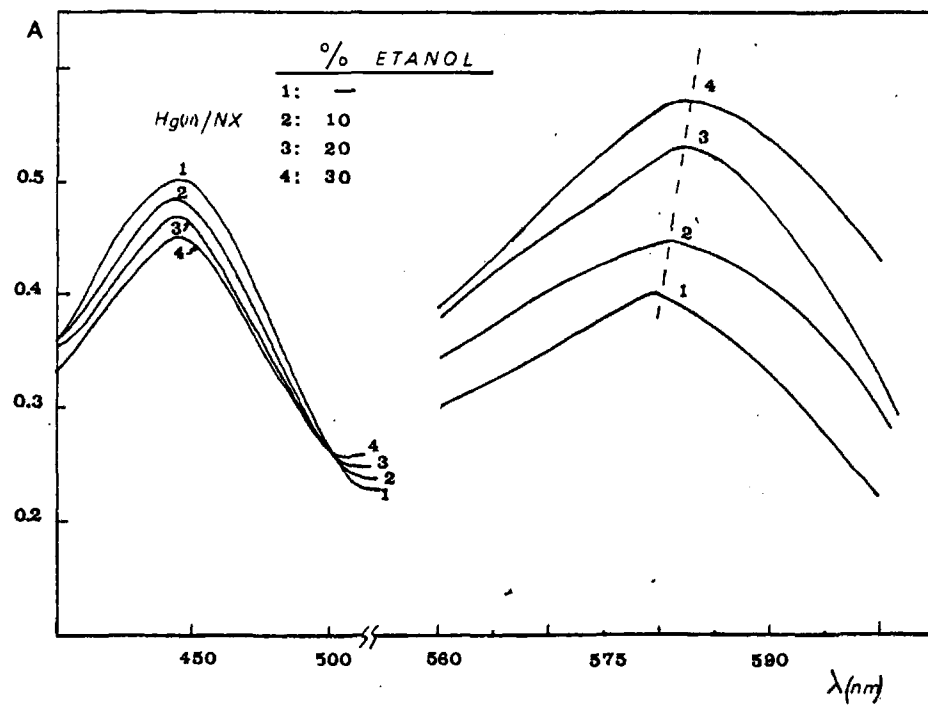


Fig. 5. Efecto de la concentración de EtOH.

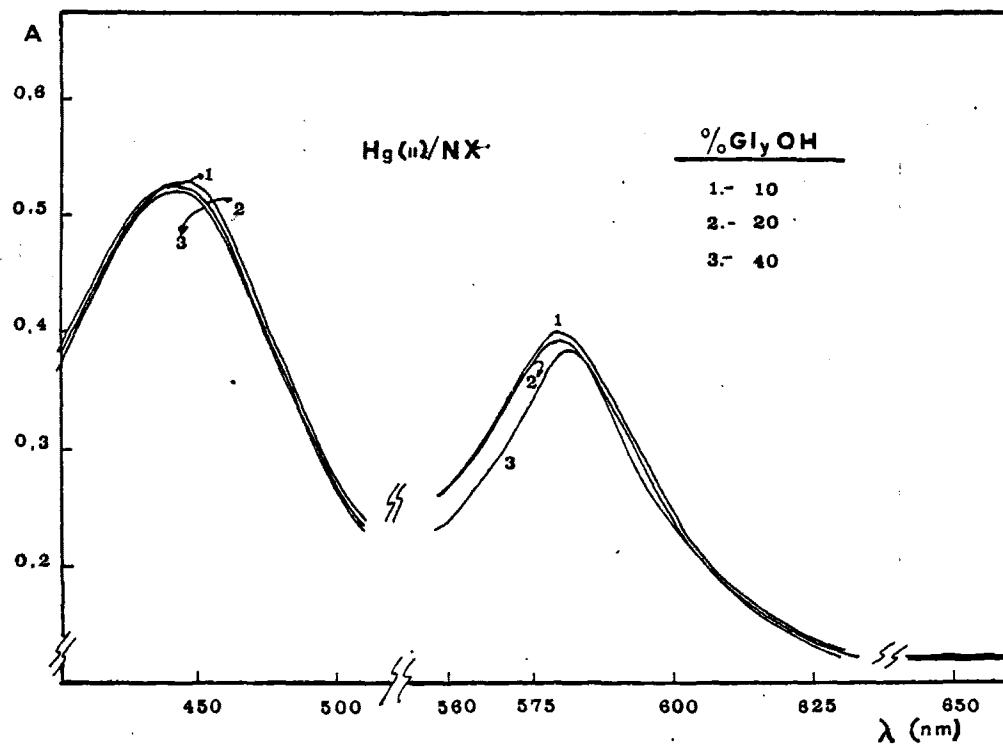


Fig. 6. Efecto de la concentración de glicerina.

tración del disolvente, siendo para un 40 % de Etanol, por ejemplo, de aproximadamente 8 nm; este desplazamiento va acompañado de un efecto hipercrómico cuando aumenta la concentración de disolvente. Por otra parte, en todos los casos considerados aparece un punto isobéstico a 500 nm.

En el caso de la glicerina, la banda centrada a 445 nm, no sufre modificación con la concentración de disolvente, mientras que a 580 nm se aprecia un ligero efecto hipocrómico, acompañado de un leve desplazamiento batocrómico, menor que en el caso del EtOH, y que para un 40 % de glicerina se puede estimar en aproximadamente 2 nm.

En el caso del etilenglicol, la banda centrada a 445 nm, no sufre modificación batocrómica, si bien existe un ligerísimo efecto hipocrómico a medida que aumente la concentración de etilenglicol. La otra banda centrada a 580 nm, experimenta un desplazamiento batocrómico, menor que en el caso del EtOH, por ejemplo, y mayor que en el caso de la glicerina, acompañado de un ligero efecto hipercrómico a medida que aumenta la concentración de etilenglicol, pudiendo considerar que este caso representa una situación intermedia entre los alcoholes considerados en primer lugar, incluyendo el caso de la acetona, y la glicerina.

Como en el apartado II.2. los efectos espectrales considerados a las dos longitudes de onda son asignables a las causas allí reseñadas, distinguiendo en un caso al NX y en otro al complejo que forma con el ión Hg(II).

II.3.1.- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ALCOHOL EN LA REAC-
CION DE FORMACION DE COMPLEJOS ENTRE EL ION Hg(II) Y
NX: CONCENTRACION OPTIMA DE DISOLVENTE.

A fin de poder sistematizar las experiencias posteriores se ha estudiado el efecto de la concentración de alcohol, a fin de seleccionar la longitud de onda analítica y la concentración de disolvente óptimos en cada uno de los casos considerados, para fijar unas condiciones de trabajo adecuadas para experiencias posteriores.

Procedimiento:

Se opera en las condiciones reseñadas en los apartados - II.2 y II.3., operando simultáneamente sobre el reactivo y el complejo en las mismas condiciones. Las medidas experimentales se han referido siempre al reactivo, utilizado en todos los casos como blanco espectrofotométrico.

De las experiencias efectuadas, se muestran en la fig.7 la variación de absorbancia en función de la concentración de alcohol, para los casos del Etanol y Glicerina, como ejemplos característicos de todos los estudiados. En ella se puede apreciar que mientras en el caso del etanol el hábito de la curva presenta un máximo, que corresponde a una concentración del 25-30 %, en el caso de la glicerina este hábito toma un carácter lineal entre el intervalo de concentraciones estudiado

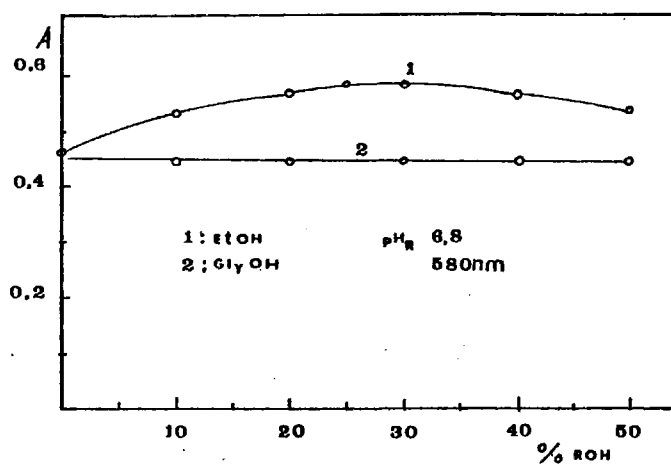


Fig. 7. Efecto de la concentración de ROH en la formación del complejo.

En la tabla IV se recogen los contenidos de disolvente elegidos y las concentraciones molares equivalentes para cada caso particular, realizando las medidas espectrofotométricas a 580 nm, longitud de onda elegida mediante los correspondientes espectros de diferencia obtenidos en estas experiencias.

TABLA IV

| Disolvente | % elegido | Constante dieléctrica de mezcla | Molaridad equivalente |
|--------------|--------------|---------------------------------|-----------------------|
| Metanol | 20 | 69.4 | 4.92 |
| Etanol | 25 | 65.0 | 4.28 |
| Propanol | 20 | 66.9 | 2.67 |
| Isopropanol | 20 | 66.8 | 2.62 |
| Etilenglicol | 10 | 74.5 | 1.77 |
| Glicerina | 10 | 74.9 | 1.32 |
| Agua | Medio acuoso | | Referencia |

Los valores de los contenidos en disolvente elegidos, correspondientes a la tabla anterior, han sido estudiados de forma análoga al expuesto para el caso del etanol y glicerina (fig. 7).

De los alcoholes estudiados se observa un comportamiento intermedio entre el etanol y glicerina en todos los casos, como consecuencia, en principio, de las distintas propiedades ácido-base y dieléctricas, ya comentadas.

II. 4. - ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS ESPECTOS DE ABSORCION DEL
NX Y DEL COMPLEJO Hg(II)/NX, MANTENIENDO CONSTANTE LA
CONCENTRACION DE DISOLVENTE Y EL pH DE LA DE SOLUCION
REGULADORA

Se lleva a cabo un estudio comparativo de los espectros de absorción del NX del complejo Hg(II)/NX manteniendo el pH de la solución reguladora utilizada y la concentración de disolvente elegida anteriormente para cada disolvente, resumida en la tabla IV.

Procedimiento:

Es análogo a II. 2. 1. Se mantienen las condiciones de disolventes expuestas en la tabla IV trabajando sobre el reactivo y complejo indistintamente, y operando en todos los casos con solución reguladora de pH_R 6.8.

De las experiencias efectuadas, se muestran en la fig. 8 los espectros de absorción del NX y Hg(II)/NX en las condiciones expuestas anteriormente, para el caso del etanol, como ejemplo representativo del comportamiento de todos los disolventes considerados.

En todos los casos estudiados se observan dos máximos de absorción contrados a 455 y 580 nm para el NX y 445 y 585 nm para el complejo Hg(II)/NX, resultando éste batocrómico respecto al NX a 585 nm e hipsocrómico respecto al reactivo a 585 nm e hipercrómico a 445 nm.

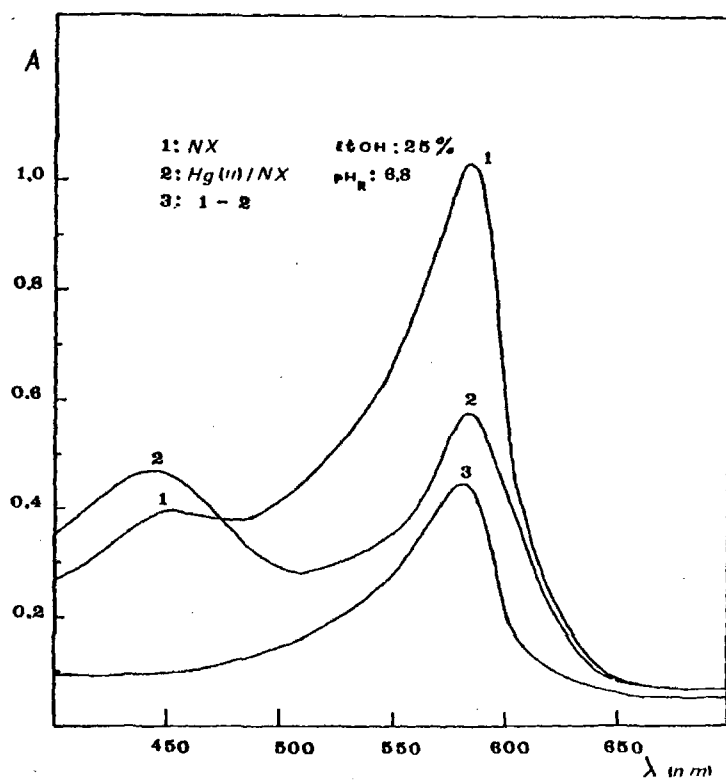


Fig. 8. Espectros de absorción del NX y Hg(II) en EtOH a pH_R = 6, 8.

Ambos espectros presentan también un punto isobéstico a 475 nm.

Se pone de manifiesto la existencia de dos especies químicas diferentes, por una parte el reactivo NX y por otra un complejo entre el NX y el ión Hg(II) , como muestran los correspondientes espectros de absorción que se reflejan en la fig. 8.

A través de los correspondientes espectros de diferencia obtenidos en estas experiencias, se ha elegido la longitud de onda de 580 nm como la longitud de onda analítica apta para posteriores experiencias por ser la que representa mayor sensibilidad espectrofotométrica, es decir, donde existe mayor diferencia de absorbancias entre el reactivo y el complejo formado en las mismas condiciones experimentales. Se descarta la longitud de onda de 445 nm por carecer de sensibilidad en relación con la de 580 nm, desde el punto de vista de una posterior determinación de Hg(II) .

II.5. INFLUENCIA DEL pH EN LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL NX EN LOS DISOLVENTES CONSIDERADOS

A fin de estimar el comportamiento del NX con la acidez del medio, se ha llevado a cabo un estudio de la influencia de éste en los espectros de absorción del NX para los disolventes considerados.

Procedimiento:

Se obtienen los correspondientes espectros de absorción de NX, en los disolventes en estudio, en la zona del visible, en los que se ha mantenido fija la composición de NX ($1,0 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$), concentración de disolvente en cada caso, según II.3.1 y variando el pH de la solución reguladora utilizada en todas las experiencias, con posterior dilución a 25 ml con agua destilada. En todos los casos se utilizan cubetas provistas de tapón esmerilado de 1 cm de paso óptico utilizando como blanco espectrofotométrico aire.

De las experiencias efectuadas, se muestran en la fig. 9 los espectros de absorción del NX a diferentes valores de pH_R para el caso del etanol, como representativo del comportamiento de todos los estudiados, incluyendo el caso de la acetona. En ellos se observan dos máximos de absorción centrados hacia 445 nm y 580 nm.

Respecto al máximo de absorción correspondiente a la longitud de onda de 445 nm se observa una disminución de la intensidad de

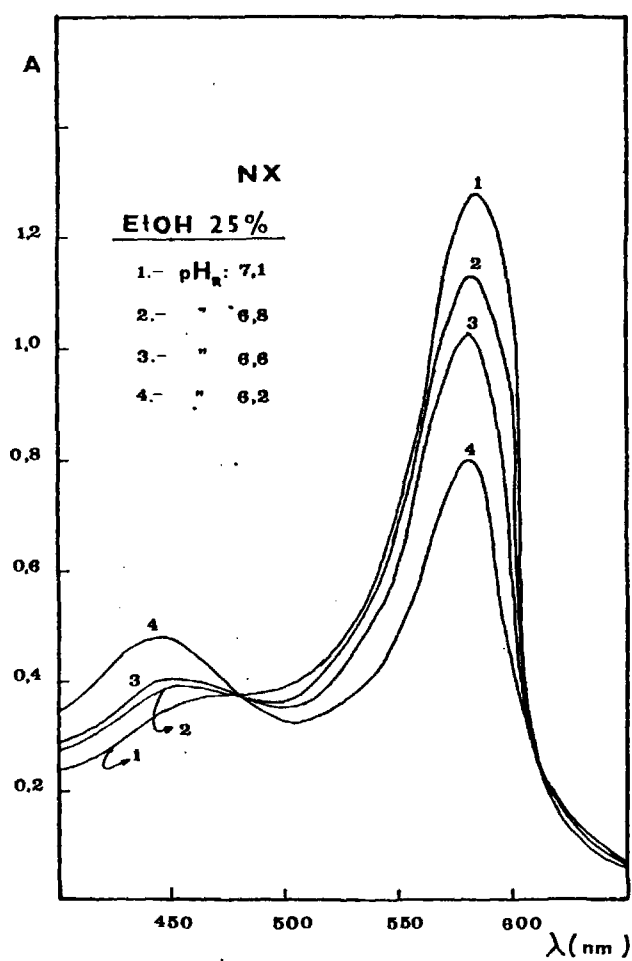


Fig. 9. Influencia del pH en los espectros de absorción del NX en EtOH (25 %).

la banda a medida que aumenta el pH_R , es decir, es hipocrómica cuando aumenta el pH_R , siendo también levemente batocrómica a medida que aumenta el pH_R . Esta banda llega a desaparecer a valores de pH_R próximos a 8.

Con relación a la banda de 580 nm se observa un aumento de su intensidad a medida que lo hace el pH_R , sin aparentes desplazamientos de esta banda.

También se observa un punto isobéptico a 485 nm en todos los casos.

Del estudio seguido se deduce un comportamiento análogo en todos los casos estudiados con los demás disolventes.

II. 5. 1. - ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA VARIACION DEL pK
CORRESPONDIENTE AL SISTEMA $\text{NXH}_3^{3-}/\text{NXH}_2^{4-}$, EN FUNCION
DE LA CONCENTRACION DEL DISOLVENTE

Se ha llevado a cabo un estudio espectrofotométrico comparativo del comportamiento del NX en los disolventes considerados con el pH a 450 y 580 nm, a fin de poder estimar los valores del pK correspondientes al equilibrio entre las especies del NX - NXH_2^{4-} y NXH_3^{3-} , las cuales, como se ha comprobado en trabajos anteriores (2, 4, 5,) son las que intervienen en la reacción de formación de complejos del ión Hg(II). Este estudio facilitará posteriormente la elucidación de un posible mecanismo de reacción entre el NX y el ión Hg(II) en los medios que aquí se consideran, una vez estudiadas las variables que influyen en esta reacción.

Procedimiento:

Se miden a 450 y 580 nm, las absorbancias producidas por disoluciones que contienen 0,50 ml de $\text{NX } 10^{-3} \text{ M}$; 2,5 ml de la solución reguladora de pH conocido y concentraciones variables de los disolventes utilizados, con posterior dilución de todas las muestras a 25,0 ml con agua destilada. En todas las experiencias se mide el pH_A de la solución acuosa final, utilizando para las medidas espectrofotométricas cubetas provistas de tapón esmerilado de 1 cm de paso óptico y agua como blanco espectrofotométrico.

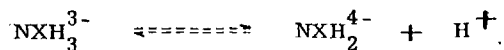
De las experiencias realizadas se muestran en la fig. 10 a y b la variación de la absorbancia en intervalo de pH comprendido en tre 5,0 y 10,0 a 450 y 580 nm, tanto en agua, que se toma como refe-
rencia, como en isopropanol del 20 y 40 %, como ejemplo característico
del comportamiento de todos los estudiados.

En estas experiencias, se observa que a medida que au-
menta el pH_A , el NX pasa a través de una serie de colores que van del
amarillo limón (pH_A 5,0), amarillo tostado, cobrizo, violeta y violeta-mo-
rado (pH_A 8,5).

A 580 nm, se observa un desplazamiento de las sigmoides
resultantes hacia valores de pH más básicos, siendo estos proporcionales
a la concentración del disolvente y, por tanto, a la inversa de la constan-
te dieléctrica del medio hidroalcohólico de trabajo.

A 450 nm, (Fig. 10a) se observa, sin embargo un despla-
zamiento de las sigmoides resultantes a valores de absorbancia más altos,
siendo estos proporcionales a la concentración de disolvente, o lo que es
lo mismo, a la inversa de la constante dieléctrica del medio hidroalcohó-
lico de trabajo.

Por otra parte, se han obtenido los valores de pK correspon-
dientes al equilibrio¹



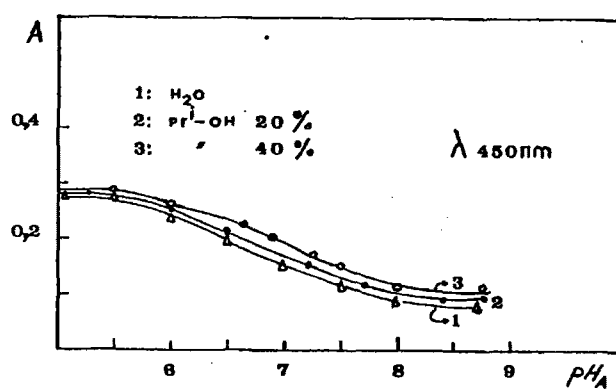


Fig. 10 a. Influencia de la concentración de PrⁱOH a 450 nm

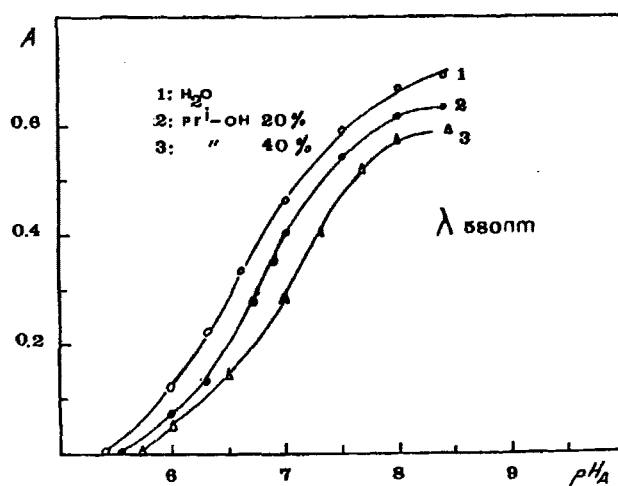


Fig. 10 b. Influencia de la concentración de PrⁱOH a 580 nm.

a partir de la fig. 10b, a la longitud de onda de 580 nm, por aplicación del método de Pease y Williams(25) en todos los disolventes utilizados.

Se recurre en todos los casos a la obtención de la primera y segunda derivada, a fin de obtener los puntos de inflexión de las sigmoides, y este valor, según el método utilizado, coincide con el valor - del pK.

En la fig. 11 se representa la variación del pK del NX, correspondiente al equilibrio anterior, en función de la concentración de isopropanol, como ejemplo representativo de los estudiados. En esta fi-

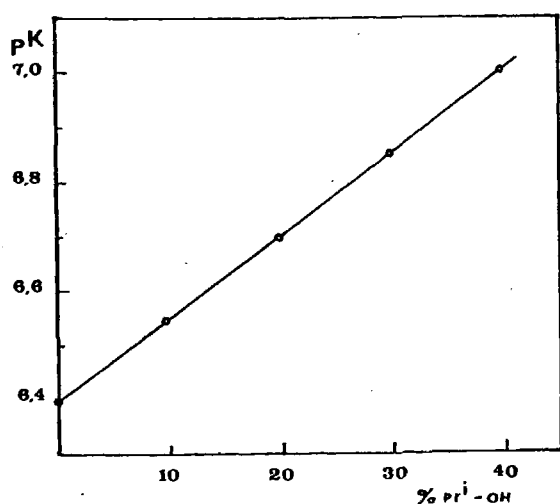


Fig. 11. Influencia de la concentración de PrⁱOH en el valor del pK del sistema $\text{NXH}_3^+/\text{NXH}_2$

gura se observa una linealidad entre el valor del pK y la concentración de disolvente utilizada en cada experiencia.

En la tabla V se han resumido los valores del pK obtenidos y las correspondientes concentraciones, expresadas en tantos por ciento (%), de los diferentes alcoholes estudiados.

TABLA V

| Disolvente | pK \pm 0,05 | Concentración (%) | | |
|--------------|---------------|-------------------|------|------|
| | | 20 | 30 | 40 |
| Agua | 6,35 | - | - | - |
| Metanol | | 6,65 | 6,75 | 6,85 |
| Etanol | | 6,70 | 6,80 | 6,90 |
| Propanol | | 6,70 | 6,80 | 6,95 |
| Isopropanol | | 6,70 | 6,85 | 7,00 |
| Etilenglicol | | 6,60 | 6,70 | 6,80 |
| Glicerina | | 6,50 | 6,55 | 6,60 |

Como es de esperar para un ácido "no cargado positivamente" en un disolvente antiprótico, al aumentar la concentración de disolvente y consecuentemente al disminuir la constante dieléctrica del medio, aumentan los valores correspondientes del pK, es decir, el NX se comporta como un ácido más débil que en agua, tanto más, cuanto mayor sea la concentración de disolvente, o lo que es lo mismo, cuanto menores la constante dieléctrica del medio.

II. 6. - INFLUENCIA DEL pH EN LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL COMPLEJO Hg(II)/NX EN LOS DISOLVENTES CONSIDERADOS.

Procedimiento:

Se sigue un procedimiento para el estudio del complejo paralelo al seguido en el reactivo (ver II. 5), con la particularidad de que todas las muestras contienen 0,5 ml de Hg(II) 10^{-3} M, con dilución final con agua destilada hasta 25,0 ml.

De las experiencias realizadas, se muestran en la fig. 12 los correspondientes espectros de absorción del complejo Hg(II)/NX a diferentes valores de pH_R para el caso del etanol, como representativo de los estudiados, en ellos se observan dos máximos de absorción centrados a 445 y 585 nm.

Respecto al máximo correspondiente a la longitud de onda de 445 nm, se observa que su intensidad disminuye a medida que aumenta el pH, acompañado de un desplazamiento batocrómico a medida que lo hace el pH_R llegando a desaparecer a pH_R próximos a 8.5.

Por otra parte, todos los espectros presentan un punto isobéstico a 495 nm.

Con relación a la banda a 585 nm, se observa que aumenta en intensidad a medida que lo hace el pH del medio.

Del estudio seguido se deduce un comportamiento similar en todos los casos estudiados. Se escoge un pH de trabajo de 6.8 para verificar las experiencias complementarias que a continuación se incluyen.

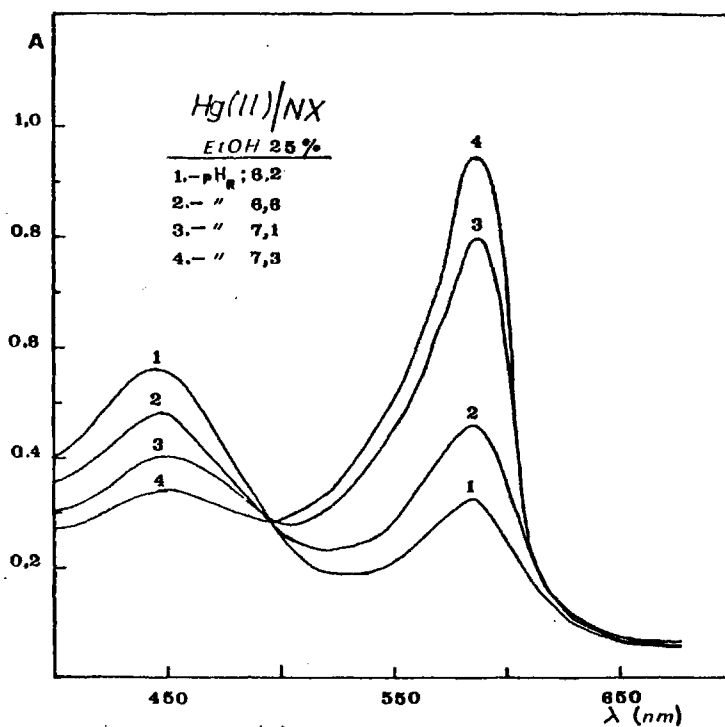


Fig. 12. Espetros de absorción del complejo $Hg(II)/NX$ en EtOH (25 %) a diferentes valores de pH.

II.6.1. - ESTUDIOS CINETICOS

II.6.1.1. - Influencia del tiempo

Se ha llevado a cabo un estudio del efecto del tiempo en los espectros de absorción del NX y de su complejo NX/Hg(II) para los alcoholes considerados y acetona.

Procedimiento:

Se obtienen los correspondientes espectros de absorción del NX y de su complejo con Hg(II), en la zona del visible, de soluciones que contienen 1,0 ml de $\text{NX } 10^{-3} \text{ M}$; 0,5 ml de $\text{Hg(II) } 10^{-3} \text{ M}$; 2,5 ml de solución reguladora de pH_R 6,8 y concentración de alcoholes las consigna - das en la tabla IV del apartado II.3.1. incluyendo el ca - so de la acetona una concentración del 20 % en ese disol - vente, con posterior dilución en todas las muestras has - ta 25,0 ml con agua destilada. En todos los casos se han protegido de la luz todas las soluciones, utilizando, en la obtención de dichos espectros, cubetas de 1 cm de pa - so óptico provistas de tapón esmerilado, considerando al disolvente como blanco espectrofotométrico. Se considera como tiempo cero ($t = 0$) al inmediato después de prepa - rar las muestras.

Según el procedimiento expuesto se ha observado que los máximos de absorción situados a 445 y 580 nm, mantienen constantes - los valores de la absorbancia al menos durante las dos primeras horas consideradas desde el punto de vista práctico, para el caso de los alco -

holes, tanto para el NX como para su complejo Hg (II)/NX .

Sin embargo, en el caso de la acetona, el comportamiento del complejo Hg(II)/NX difiere notablemente respecto a los alcoholes considerados. De los espectros obtenidos se observa una demolición del complejo inicialmente formado con respecto al tiempo, obteniéndose un aumento de la absorbancia del máximo situado a 580 nm y una pérdida en el máximo centrado hacia 445 nm. También hay que hacer constar la aparición con el tiempo de un punto isobéstico a 475 nm.

En el caso del NX no se aprecian cambios espectrales significativos en el intervalo de tiempo considerado.

En la fig. 13 puede observarse la variación de la absorbancia a 580 nm, respecto al tiempo, del complejo en estudio. De esta figura puede deducirse que en aproximadamente 90 min. el complejo Hg(II)/NX se desmorona completamente, posiblemente debido a las características del medio, liberando únicamente NX como especie absorbente.

De todo lo anteriormente expuesto, se deduce que se trata de reacciones rápidas con formación de compuestos estables, en ausencia de interacciones de energía radiante con las muestras en el caso de los alcoholes considerados, mientras que en el caso de la acetona la formación es rápida con posterior demolición del complejo formado.

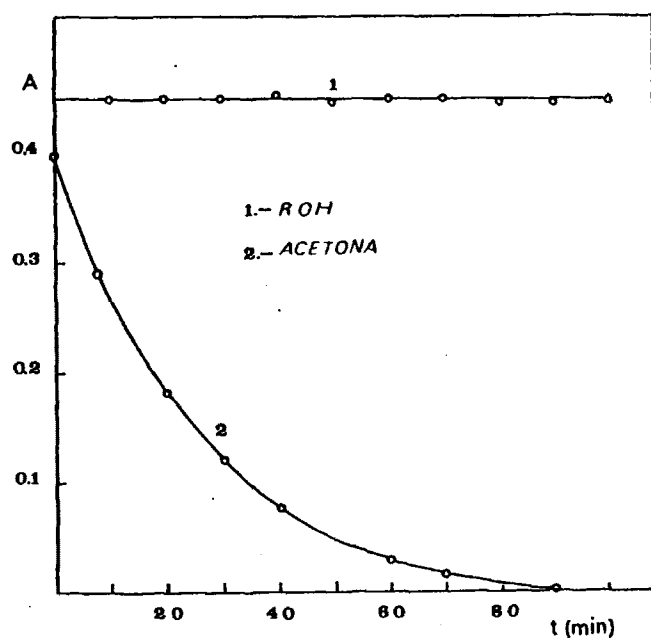


Fig. 13. Influencia del tiempo y de la luz.

II.6.1.2.- Influencia de la luz

Se ha seguido un estudio de la influencia que ejerce la exposición a la luz solar de muestras que contienen NX y su complejo Hg(II)/NX , en los alcoholes considerados y acetona, procediéndose en condiciones experimentales análogas a las consideradas en el estudio de la influencia del tiempo.

De las experiencias realizadas se sigue que no existen va

riaciones en el valor de las absorbancias, a la longitud de onda de 580 nm, tanto en el caso de NX como en su complejo Hg(II)/NX , para una exposición de 2 horas, consideradas como límite práctico para posteriores experiencias, en el caso de los alcoholes considerados. (Fig. 13)

En el caso de la acetona, el comportamiento es similar al estudiado en II.6.1.1.

Del estudio de la influencia del tiempo y de la luz, se concluye que la acetona no es apta para fines analíticos, por lo cual se prescinde de ella en posteriores experiencias.

II.6.1.3. - Influencia de la temperatura

Se ha seguido un estudio de la influencia que ejerce la temperatura en la estabilidad de disoluciones que contienen NX y su complejo Hg(II)/NX .

De los disolventes considerados se han seleccionado el etanol y la glicerina como ejemplos representativos de los estudiados, atendiendo a los puntos de ebullición de estos disolventes: 78,3°C para el caso del etanol y 290°C para la glicerina.

Se ha descartado el caso de la acetona en virtud de los estudios de la influencia del tiempo y de la luz seguidos anteriormente.

Procedimiento:

Se sigue un procedimiento análogo al considerado en el apartado II.6.1.1., manteniéndose las soluciones durante 15 min. en un baño termostatzado a las temperaturas de 10; 20; 40; 50; 75 y 85°C para el caso del etanol y 10; 20; 40; 50; 75 y 95°C para el caso de la glicerina.

Las medidas experimentales se realizaron una vez alcanzada la temperatura ambiente después el subsiguiente proceso de enfriamiento.

De las experiencias realizadas, se muestra en la fig. 14 la

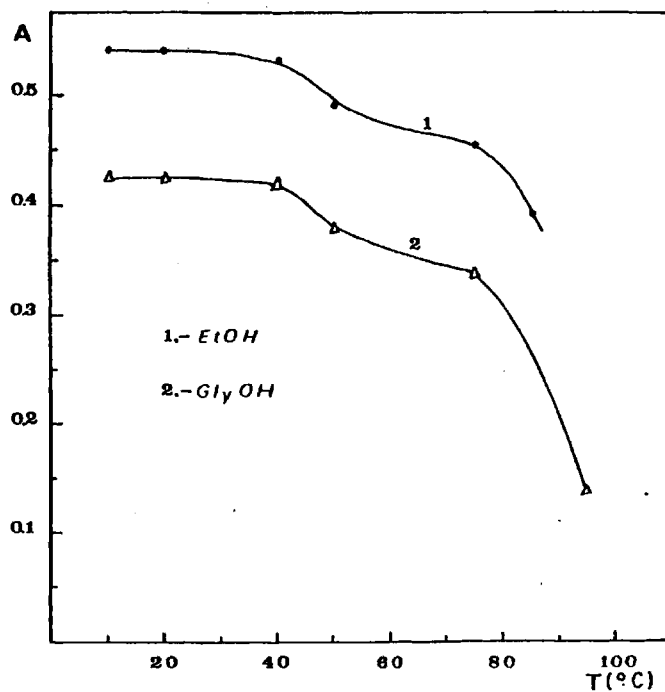


Fig. 14. Influencia de la temperatura.

variación de la absorbancia a 580 nm del complejo, utilizando como blanco espectrofotométrico el NX en las mismas condiciones experimentales, tan to para el caso del etanol como la glicerina.

De este estudio se sigue un comportamiento paralelo en los dos disolventes considerados, disminuyendo la absorbancia a medida que aumenta la temperatura, siendo esta variación mínima en el intervalo de temperatura comprendido entre 20 y 40°C en el que no existe practica- mente variación en las medidas de absorbancia realizadas a 580 nm.

II. 7. - INFLUENCIA DEL pH EN LA FORMACION DEL CÓMPLEJO ENTRE
EL ION Hg(II) Y EL NX EN LOS MEDIOS ALCOHOLICOS CONSIDE-
RADOS

Una vez seleccionadas las concentraciones de los alcoholes considerados, y establecidas las condiciones de trabajo, se procede al estudio del efecto del pH en la formación del complejo, a fin de establecer el pH adecuado para posteriores experiencias, de manera que a ese pH exista máxima diferencia de absorbancia a la longitud de onda elegida previamente, entre los sistemas en estudio.

Procedimiento:

Se miden a la longitud de onda de 580 nm, las absorbancias producidas por soluciones de complejo que contienen 0,5 ml de Hg(II) 10^{-3} M; 1,0 ml de NX 10^{-3} M; 2,5 ml de la solución reguladora $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$, de diferentes valores de pH_R y la concentración de alcohol seleccionada anteriormente en cada caso según la tabla IV, con posterior dilución de todas las muestras a 25,0 ml con agua destilada. Se utilizan en todas las experiencias cubetas provistas de tapón esmerilado de 1 cm de paso óptico, utilizando como blanco espectrofotométrico al NX preparado en las mismas condiciones que las soluciones que contienen en complejo.

De las experiencias realizadas, se muestran en las figs. 15a y 15b la variación de la absorbancia a 580 nm del complejo, utilizan

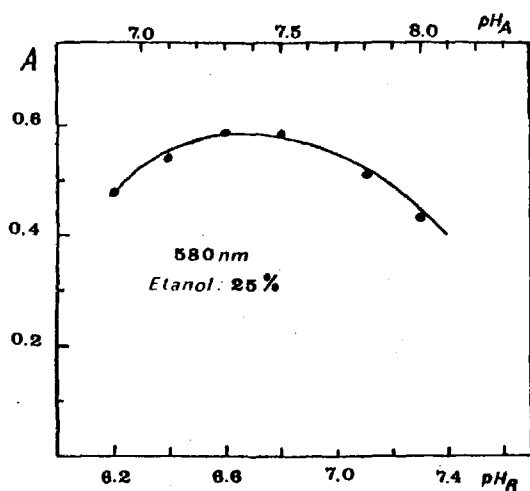


Fig. 15. a. Influencia del pH en la formación del complejo en EtOH(25%)

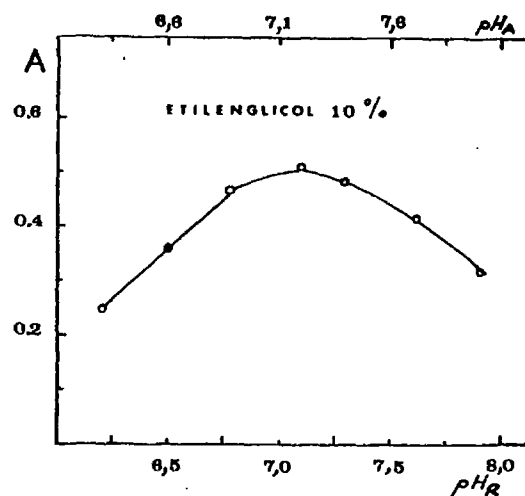


Fig. 15. b. Influencia del pH en la formación del complejo en etilenglicol

do como blanco espectrofotométrico el reactivo en las mismas condiciones, frente al pH_R del sistema regulador utilizado, para el caso del etanol y etilenglicol, como ejemplos representativos de los estudiados.

En las mencionadas figuras se observa que la formación del complejo tiene lugar ya a valores de pH_R próximos a 6, para destruirse a pH más alcalinos, poseyendo los complejos en los diferentes alcoholes considerados pH_R de formación óptimo variable.

Mientras que el comportamiento en el caso del MeOH, PrOH y Pr^iOH es prácticamente similar, siendo el pH de la solución reguladora óptimo para la formación del complejo cercano a 6,8; sin embargo en el caso del etilenglicol y glicerina el pH_R de la solución reguladora óptimo para la formación del complejo es de 7,1, siendo este valor mucho más crítico que el anterior.

Si se consideran las características dieléctricas de estos disolventes parece existir una relación directa entre el pH de la solución reguladora utilizada y su constante dieléctrica, siendo menor el pH óptimo de formación del complejo para aquellos disolventes con menor constante dieléctrica (menos disociantes) y mayor para los de mayor constante dieléctrica (más disociantes), quedando el caso del MeOH (Fig.16) como situación intermedia entre los dos tipos de comportamiento.

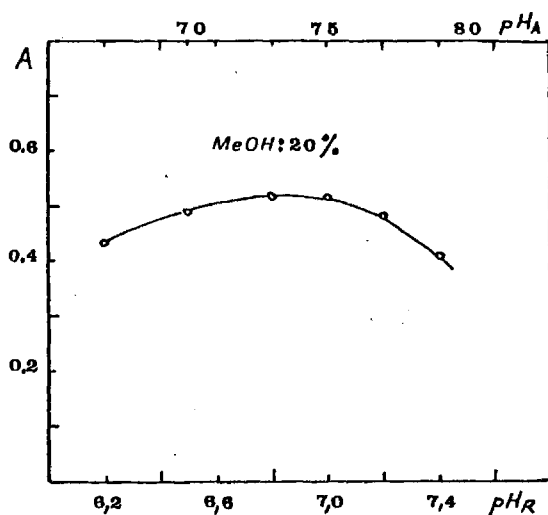


Fig. 16. Influencia del pH en la formación del complejo en MeOH (20 %).

También parece que puede existir una relación entre el pH_R de formación óptimo del complejo y las características ácido-base del disolvente en cada caso, correspondiendo el pH_R de formación cercano a 6,8 para aquellos disolventes con características básicas superiores al agua y de 7,1 para aquellos disolventes más ácidos que el agua, tomada como referencia, como puede verse según los valores de la constante de autoprotólisis expuesta en el tabla II.

Si se recurre al uso del diagrama ($\log. c_i = f(\text{pH}_A)$), - (fig. 17), correspondiente al NX en EtOH al 25 %, construido a partir

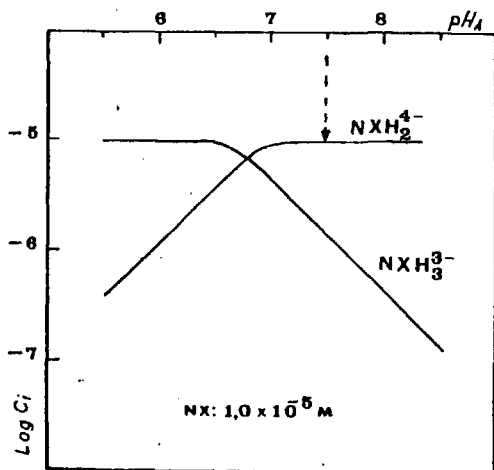
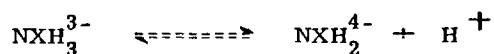
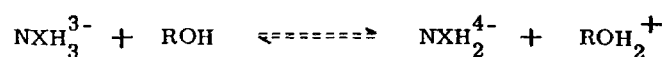


Fig. 17. Diagrama $\log c_i = f(\text{pH})$ del sistema $\text{NXH}_3^{3-}/\text{NXH}_2^{4-}$ en EtOH (25 %).

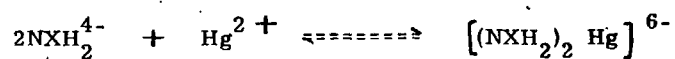
de los valores de la tabla V, en el que se han representado las especies del mismo que coexisten a valores próximos a pH_R 6,8, que equivale a un pH_A 7,5 (R: se refiere en todos los casos a la solución reguladora utilizada y A: a la solución semiacuosa final resultante), medida por un electrodo de vidrio combinado, se puede observar que la especie predominante - formadora de los complejos en los disolventes considerados es la representada por NXH_2^{4-} , la cual coexiste en equilibrio con NXH_3^{3-} , estableciéndose entre ellas el equilibrio ácido-base



y, teniendo en cuenta las propiedades ácido-base del disolvente



De las consideraciones anteriores, teniendo en cuenta que el pH_A óptimo de formación del complejo es 7,5 (fig 5a) considerando en tonces los efectos de dilución de la solución reguladora y las propiedades ácido-base del EtOH, se puede concluir que la especie formadora de los complejos Hg(II)/NX es NXH_2^{4-} , pudiéndose formular entonces que la reacción de formación de complejos es:



II.8. - ESTUDIO DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCION DE FORMACION DE COMPLEJOS ENTRE EL ION Hg(II) Y NX

Se ha estudiado la composición de la reacción de formación de complejos entre el ión Hg(II) y NX en los medios alcohólicos considerados, utilizando para ello el método de la razón molar, el de variaciones continuas y el de la línea recta.

II.8.1. - METODO DE LA RAZON MOLAR (26, 27)

Procedimiento:

Se miden las absorbancias a la longitud de onda de 580 nm de una serie de soluciones en las que se ha mantenido constante la concentración de NX ($1 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$) y se ha variado la de Hg(II) desde 0 a $1 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$. En cada caso se ha mantenido la concentración de alcohol, previamente seleccionada, regulando el pH mediante 2,5 ml de la solución reguladora de $\text{pH}_R = 6,8$ utilizada en el caso del MeOH, EtOH, PrOH y Pr^iOH y $\text{pH}_R = 7,1$ en el caso del etilenglicol y glicerina, con posterior dilución a 25 ml con agua destilada. En todos los casos el blanco espectrofotométrico utilizado ha sido el NX preparado en las mismas condiciones que los complejos, utilizando cubetas provistas de tapón esmerilado de 1 cm. de paso óptico.

De las experiencias realizadas, se muestra en la fig.18 el diagrama de la razón molar para el caso del etanol, como representati-

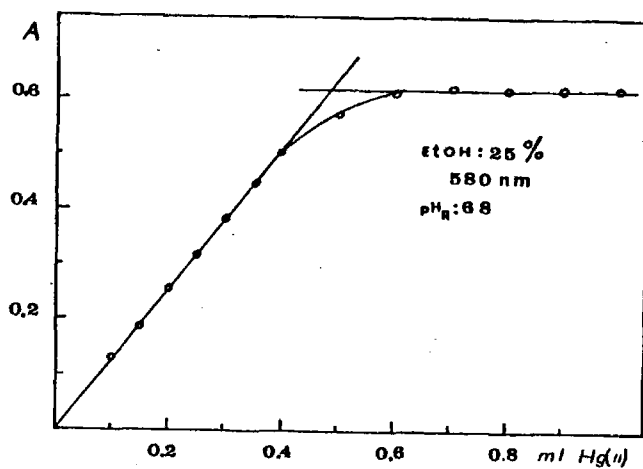


Fig. 18. Diagrama de la razón molar.

vo del comportamiento de todos los estudiados, en el cual se representan las absorbancias medidas a 580 nm frente a la relación M/L, en la cual se pone de manifiesto la existencia de un solo complejo entre el ión Hg(II) y NX de estequiometría 1:2.

En todos los demás casos la composición del complejo ha sido invariable respecto al ejemplo considerado

II.8.2. - METODO DE VARIACIONES CONTINUAS (28, 29, 30)

Procedimiento:

Se miden a la longitud de onda de 580 nm las absorbancias de una serie de soluciones que contienen mezclas de Hg(II) y NX, de manera que la concentración total de ambos permanezca constante, para lo cual se varía la cantidad de Hg(II) desde 0 a $0,8 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$; y de $0,8$ a $0,0 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$ para el NX, regulando el pH_R mediante la solución considerada a 6,8 en los casos del MeOH, EtOH, PrOH y Pr^iOH y 7,1 en los casos del etilenglicol y glicerina, manteniendo la concentración de alcohol elegida anteriormente. En todos los casos se diluyen las muestras a 25,0 ml con agua destilada, utilizando cubetas provistas de tapón esmerilado de 1,0 cm de paso óptico y como blanco espectrofotométrico agua destilada.

De las experiencias realizadas, se muestra en la fig.19 el diagrama de variaciones continuas para el caso del etanol como representativo del comportamiento de todos los estudiados, en el cual se representan las absorbancias medidas a 580 nm frente al volumen de NX; en él puede observarse que las rectas extrapoladas cuando se opera en exceso de NX y de Hg(II) se cortan en un punto de composición $M/L = 0,27/0,53$, es decir, la estequiometría correspondiente a la formación del complejo en el disolvente considerado es $M:L=(1:2)$.

Análogos resultados se obtienen en los restantes alcoholes

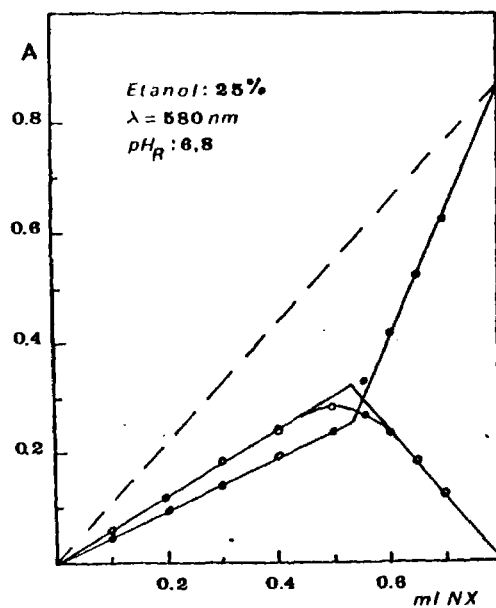


Fig. 19. Diagrama de variaciones con-
tinuas.

considerados.

Los resultados obtenidos por este método concuerdan con los obtenidos por el método de la relación molar.

II.8.3. - METODO DE LA LINEA RECTA. (31)

Procedimiento:

Es análogo al expuesto en el apartado II.8.1.

De las experiencias realizadas, se muestran en la fig. 20 los valores de $1/A$ frente a $1/V^n$ para diferentes valores de n (0,5, 1, 2 y 3), para el caso del etanol como representativo del comportamiento de los estudiados.

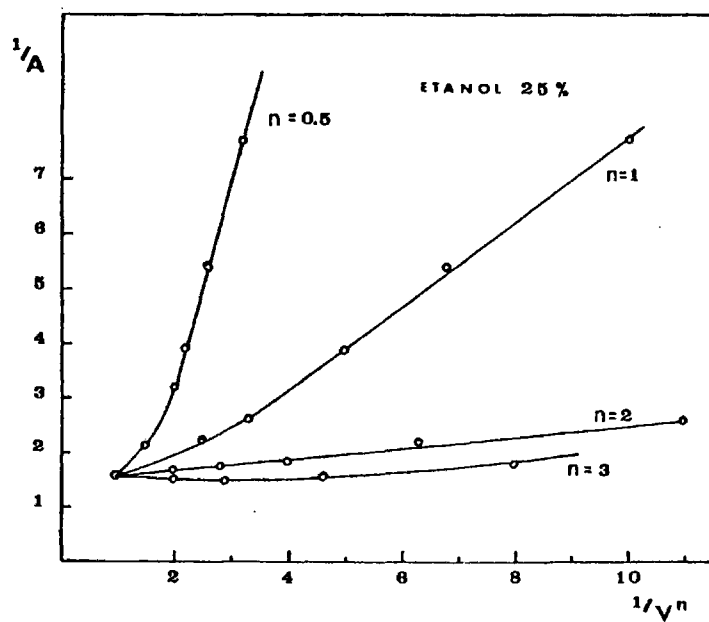


Fig. 20. Diagrama de la línea recta.

De la mencionada representación se deduce la presencia de una recta, cuando n toma el valor de 2, mientras que para los otros valores considerados el hábito no es lineal.

Análogos resultados se obtienen en los restantes disolventes considerados.

Los resultados obtenidos por este método concuerdan con los obtenidos por el método de la relación molar y el de variaciones continuas, a partir de los cuales se puede concluir en que la estequiometría de la reacción de formación de complejos entre el ión Hg(II) y el NX es de tipo $\text{M/L} = 1:2$.

II.9. - CARACTERISTICAS ESPECTROFOTOMETRICAS DEL COMPLEJO

En la tabla VI se exponen los valores de la absorptividad molar y absorptividad específica del complejo formado entre el ión Hg(II) y NX, expresadas con relación al Hg(II), a la longitud de onda seleccionada (580 nm), y en las condiciones de pH y concentración de alcohol, etc., establecidas en apartados anteriores para cada caso concreto.

TABLA VI

| Alcohol | Absorptividad molar (ϵ) | Absorptividad específica |
|--------------|--|---|
| | (l. mol ⁻¹ cm ⁻¹) | (a) (l g ⁻¹ cm ⁻¹) |
| Metanol | $2,75 \times 10^4$ | $1,37 \times 10^2$ |
| Etanol | $3,16 \times 10^4$ | $1,58 \times 10^2$ |
| Propanol | $2,91 \times 10^4$ | $1,45 \times 10^2$ |
| Isopropanol | $2,91 \times 10^4$ | $1,45 \times 10^2$ |
| Etilenglicol | $2,75 \times 10^4$ | $1,37 \times 10^2$ |
| Glicerina | $2,50 \times 10^4$ | $1,25 \times 10^2$ |

Los valores de la constante de estabilidad aparente se han calculado a partir de los diagramas establecidos en los métodos de la razón molar y de variaciones continuas (fig. 18 y 19) en todos los disolventes estudiados.

En la tabla VII se exponen los valores de la constante de formación aparente en los disolventes estudiados y el método a partir

del cual se han efectuado los cálculos.

TABLA VII

| Alcohol | $K_{ML_2} \text{ (mol/l)}^{-2}$ | ($\sim 20^\circ\text{C}$) |
|--------------|---------------------------------|-----------------------------|
| | Razón molar | Variaciones continuas |
| Metanol | $1,6 \times 10^{12}$ | $8,7 \times 10^{11}$ |
| Etanol | $1,1 \times 10^{12}$ | $9,6 \times 10^{11}$ |
| Propanol | $5,5 \times 10^{11}$ | $8,9 \times 10^{11}$ |
| Isopropanol | $1,0 \times 10^{12}$ | $2,2 \times 10^{12}$ |
| Etilenglicol | $8,1 \times 10^{11}$ | $1,6 \times 10^{12}$ |
| Glicerina | $1,3 \times 10^{12}$ | $9,6 \times 10^{11}$ |

Análogamente, en la tabla VIII se exponen los valores de los grados de disociación aparente, α , expresados en tanto por ciento, para los complejos estudiados en los disolventes considerados, calculados a partir de los diagramas establecidos en los métodos de variaciones continuas y razón molar.

TABLA VIII

| Alcohol | Grados de disociación ($\alpha\%$) | |
|--------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| | Razón molar | Variaciones continuas |
| Metanol | 6,7 ($c_o = 2,2 \times 10^{-5}$) | 13 ($c_o = 1,1 \times 10^{-5}$) |
| Etanol | 8,1 ($2,0 \times 10^{-5}$) | 13 ($1,1 \times 10^{-5}$) |
| Propanol | 9,2 ($2,2 \times 10^{-5}$) | 13 ($1,1 \times 10^{-5}$) |
| Isopropanol | 7,7 ($2,2 \times 10^{-5}$) | 13 ($1,1 \times 10^{-5}$) |
| Etilenglicol | 18,5 ($2,2 \times 10^{-5}$) | 10 ($1,1 \times 10^{-5}$) |
| Glicerina | 6,9 ($2,3 \times 10^{-5}$) | 13 ($1,1 \times 10^{-5}$) |

Los valores de las constantes aparentes de formación, K_{ML_2} , vienen dadas por la expresión:

$$K_{ML_2} = \frac{[Hg(II)-NX_2]}{[Hg(II)] [NX]^2} = \frac{1 - \alpha}{4c_0^2 \alpha^3}$$

y han sido calculadas a partir de c_0 , concentración del complejo en condiciones de no disociación, y de α , grado de disociación, definido por:

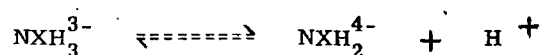
$$\alpha = \frac{A_{max} - A_{ex}}{A_{max}}$$

donde A_{max} , es la absorbancia máxima teórica que corresponde a la estequiometría del complejo en condiciones de no disociación y A_{ex} , es la absorbancia experimental que corresponde al punto estequiométrico del complejo en condiciones de disociación.

II.9.1. - POSIBLE MECANISMO DE LA REACCION DE FORMACION DEL COMPLEJO $Hg(II)2NX$ EN MEDIO HIDROALCOHOLICO

Al no haberse podido aislar en forma de sólido el complejo, se intenta en este capítulo proponer un modelo de mecanismo posible de la reacción de formación del complejo $1 Hg(II)/2NX$, que esté de acuerdo con los datos experimentales y con los conocimientos previos existentes acerca de la reacción cuando esta se verifica en medio acuoso.

La evidencia experimental conseguida al operar en medio hidroalcohólico indica que la especie del NX que a pH_A 7,5 toma parte en la reacción de complejación debe ser la especie iónica predominante en el medio, que es la NXH_2^{4-} (fig. 17), admitiendo, claro está, como hipótesis de trabajo, que el proceso de disociación del NX en medio H_2O -25% EtOH no se diferencia substancialmente del propuesto por Rehák y Körbl en medio acuoso (1), lo cual puede justificarse por la comparación de la variación de hábito de los espectros con la acidez del medio y con la es casa, aunque significativa, diferencia de valores de pK del equilibrio:



existente entre el valor de Rehák y Körbl y el aquí calculado (cap. II.5.1, tabla V).

Si se supone que la especie reactiva NXH_2^{4-} puede adoptar la estructura propuesta por Rehák y Körbl, ya que las diferencias entre los dos medios de disolución no son grandes y los valores de pK permiten aceptar esta suposición; como la composición del complejo es 1 Hg(II): 2NX, la reacción de complejación podrá transcurrir según el esquema propuesto en la fig. 21.

Así pues, en presencia de Hg(II), el NX, al que se puede asignar una configuración representada por I en la fig. 21, adopta en el complejo la configuración II, para lo cual se debe romper el ión híbrido existente entre el átomo de O quinónico y el átomo de hidrógeno so-

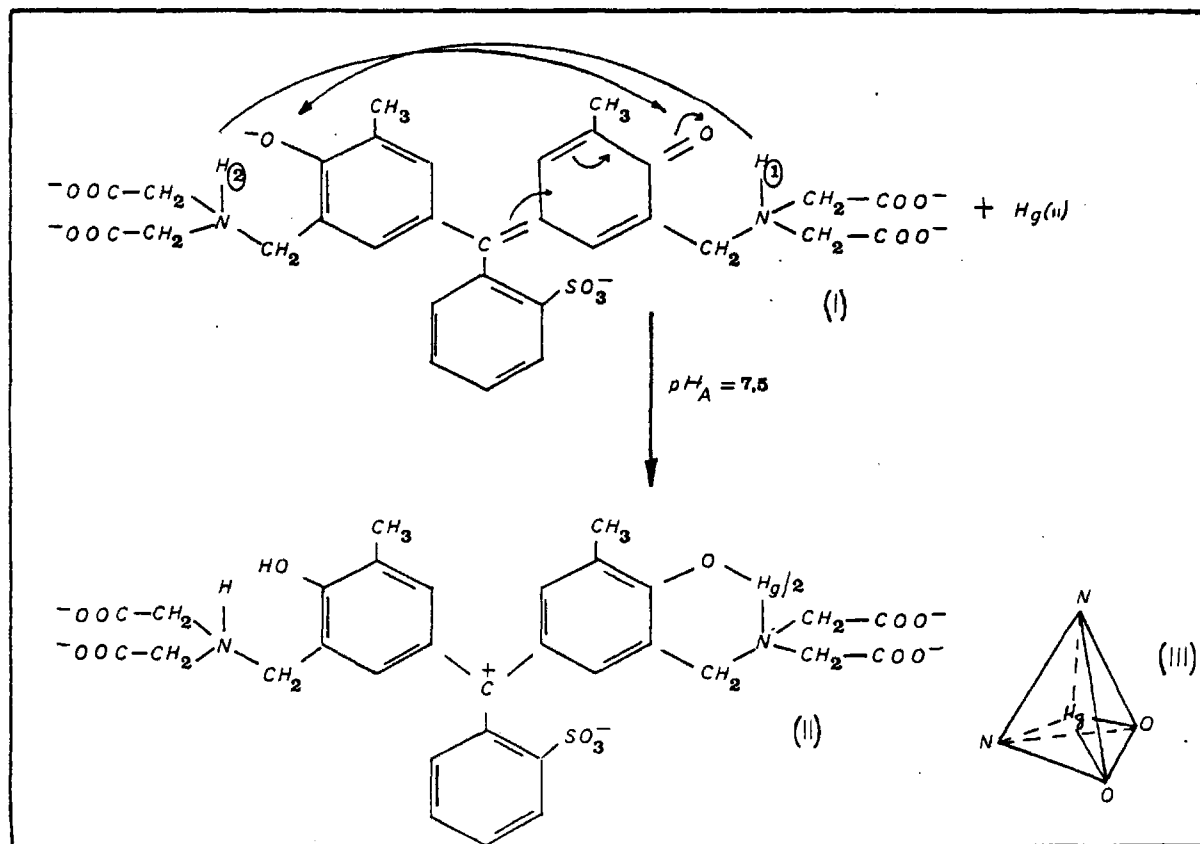


Fig. 21. Mecanismo de reacción propuesto.

portado por el átomo de nitrógeno más cercano, y que en la configuración I se señala como $H_{(1)}$. Simultáneamente, se debe producir la subsiguiente migración de ese protón al grupo fenolato situado en la parte opuesta de la molécula de NX. También es posible la migración del protón $H_{(2)}$ del grupo amino cargado más cercano al grupo fenolato hacia el grupo quinónico, con lo cual el Hg(II) reacciona con el grupo fenolato, ya que en ambos casos se debe admitir una tautomería cetoenólica, con recuperación de la aromaticidad del anillo que contiene el grupo quinónico.

Por consiguiente, la reacción de quelación es independiente de la posición relativa del grupo activo en la molécula, ya que estas migraciones implican transposiciones sigmatrópicas inter o intramoleculares 1:11. En el caso de las intermoleculares pueden intervenir catalizadores ácidos o básicos o el propio medio de reacción, mientras que en el caso de las intramoleculares, implican un mecanismo concertado, favorecido si en el medio de reacción no se produce o se inhiben ionizaciones, - siendo éste igualmente previsible (32).

Simultáneamente al proceso de quelación y en virtud de la recuperación de la aromaticidad por parte del anillo quinónico, el carbono que ocupa la posición central del esqueleto del trifenilmetano quedaría en forma de catión carbonio terciario.

En resumen, tanto por uno como por otro camino, se deben tener en cuenta transposiciones sigmatrópicas concertadas, ya que el medio las favorece, de los iones hidrógeno en sistemas no saturados, que

pueden ser 1:3, 1:5, 1:7 etc., siendo en este caso del tipo 1:11, que se interpretan como traslados de enlaces σ . Estos procesos pasan por estados de transición de carácter aromático y están sometidos a las limitaciones que impone el principio de la conservación de la simetría orbital (33).

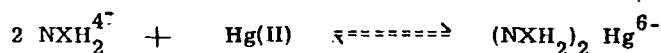
Este proceso sigmatrópico propuesto queda corroborado - mediante el estudio comparativo de los espectros de absorción que se encuentran en los capítulos II.5(NX) y II.6 (Hg(II)/NX). El hábito del complejo a pH_A 7,5 se asemeja a los correspondientes a la especie ácida con jugada del NX con respecto a la reactiva, es decir, a los espectros obtenidos en disoluciones donde predomina la especie NXH_3^{3-} . La estructura de esta especie según Rehák y Körbl (1) se asemeja a la configuración II aquí propuesta para el complejo, y esto puede justificar el carácter hipocrómico del complejo Hg(II)/NX en la banda con máximo a 580 nm.

Por otra parte, el carbocatión creado en el átomo de carbono central, puede estabilizarse, bien por deslocalización de la carga positiva soportada en él entre los tres anillos bencénicos de la molécula del complejo, bien por compensación intramolecular mediante el grupo sulfónico ($-\text{SO}_3^-$), o por verificación simultánea de ambos mecanismos a la vez.

Si el mecanismo propuesto es admitido, se puede considerar que el ión Hg(II) ocupa el centro de un tetraedro, o pirámide triangular

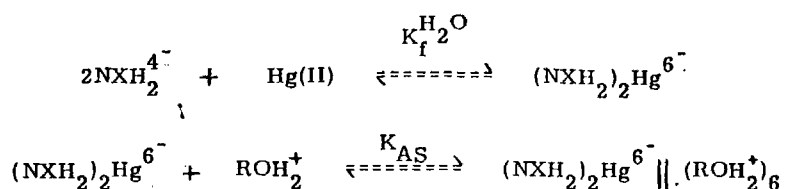
lar, cuyos vértices estarán ocupados por los heteroátomos O y N, de las dos moléculas de NX, con lo cual se respeta la estereoquímica tetraédrica del complejo de mercurio fig. 21 (III) , propuesta para el mecanismo de - complejación en agua (2,5).

De acuerdo con lo expuesto, la reacción de complejación se puede formular según la reacción:



no pudiéndose asignar al Hg(II) una estructura determinada por desconocerse el proceso de hidrólisis del ión Hg^{2+} en medio hidroalcohólico. Es lógico pensar que en la solución a pH_A 7,5 el Hg(II) se encuentre como una especie básica, en disolución debido a la baja concentración analítica de mercurio, pero como resulta imposible identificar la especie concreta, se ha preferido ajustar esta reacción con Hg(II) y no con cualquiera de las especies básicas posibles a esa acidez.

Queda por dilucidar el papel que juega el disolvente que constituye el medio de disolución en el que se verifica la reacción. En el medio, se encuentra un disolvente anfiprotico, ROH, en el que predomina la especie ROH_2^+ debido a la acidez. Es lícito suponer que la especie ácida del disolvente formará un complejo quelato de asociación iónica, por lo que el modelo más adecuado del mecanismo global de reacción se debe ajustar a las reacciones:



en la que $K_f^{\text{H}_2\text{O}}$ será la constante de formación en agua, K_{AS} la constante de asociación que incluye la presencia del disolvente miscible, y por supuesto:

$$K_f^{\text{ROH}} = K_f^{\text{H}_2\text{O}} \times K_{AS}$$

de manera que a partir del valor de K_f , que es conocido experimentalmente, se puede conocer el orden de la constante de asociación, ya que $K_f^{\text{H}_2\text{O}}$ es conocida: $2,7 \times 10^{11}$ (2).

También cabe pensar la posibilidad de que la asociación iónica tuviese lugar entre el carbocatión del átomo central del esqueleto de tri-fenilmetano y el grupo $-\text{SO}_3^-$, lo cual contribuiría a su estabilización, superponiéndose al efecto de la deslocalización ya comentado anteriormente.

Con respecto al regulador utilizado, $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$, se debe admitir que no interviene activamente en el mecanismo de la reacción, ya que su único papel es ajustar el valor de la acidez del medio, de la misma manera que actúa en agua (2).

El comportamiento de los demás disolventes utilizados en estas experiencias es similar al del EtOH, ya que la única diferencia ad

vertible es el desplazamiento más o menos intenso, de la reacción de formación del complejo, hacia la especie que se asocia. Como son conocidos (ver tabla VII) los valores de las constantes de formación del complejo, en presencia de estos disolventes, solamente queda por conocer los valores de las constantes de asociación, K_{AS} , que se expresan en la tabla IX, así como el método seguido para su cálculo.

TABLA IX
Valores de K_{AS} en medios hidroalcohólicos

| Disolvente | Variaciones continuas | Relación molar |
|--------------|-----------------------|----------------|
| Metanol | 3,2 | 5,9 |
| Etanol | 6,6 | 4,1 |
| Propanol | 3,3 | 2,0 |
| Isopropanol | 8,1 | 3,7 |
| Etilenglicol | 5,9 | 3,0 |
| Glicerina | 6,6 | 4,8 |

II.10. - APLICACIONES ANALITICAS

II.10.1. - CURVA DE CALIBRADO

Se han obtenido curvas de calibrado para el complejo $\text{Hg(II)}/2\text{NX}$ en las condiciones de trabajo seleccionadas como óptimas:

- pH_R 6,8, expresado respecto a la solución reguladora - y que corresponde a un pH_A de 7,5
- longitud de onda: 580 nm
- concentración de alcohol: las expuestas en la tabla IV para los alcoholes
 - MeOH; EtOH; PrOH y $\text{Pr}^i\text{-OH}$ y
- pH_R 7,0 - 7,1, equivalente a un pH_A de 7,1 - 7,2
- longitud de onda: 580 nm
- concentración de alcohol, las expuestas en la tabla IV para los alcoholes
 - Etilenglicol y glicerina

Procedimiento:

Se mantiene en todos los casos la concentración de NX ($1\text{ml } 10^{-3}\text{M}$) y se varía la concentración desde 0 a $0,5\text{ml } 10^{-3}\text{M}$, (equivalente al intervalo 0 - 4,0 ppm respecto al volumen de la solución final), respecto al Hg(II) , regulando con 2,5 ml de la solución reguladora el pH y añadiendo un volumen adecuado al alcohol en cada caso considerado anteriormente. Todas las muestras se llevan a 25,0 ml efec-

tuando las diluciones con agua destilada. Las medidas es
pectrofotométricas se realizan a 580 nm, utilizando cube
tas provistas de tapón esmerilado de 1 cm. de paso óp
tico.

De las curvas de calibrado establecidas para cada caso -
concreto, se ha elegido la del etanol como representativo de todas ellas
y que se muestran en la fig. 22.

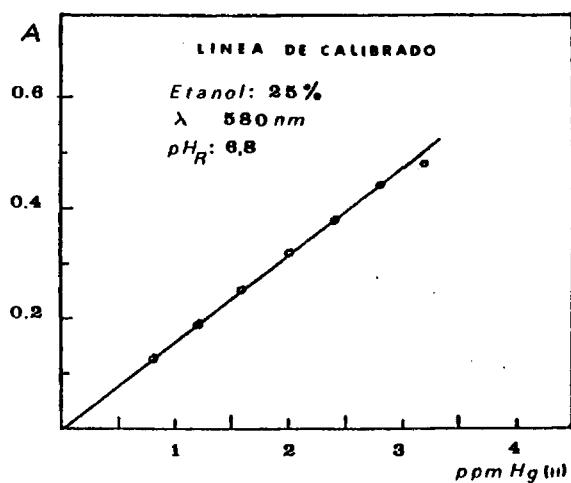


Fig. 22. Curva de calibrado.

De todas las líneas de calibrado obtenidas en los diferentes disolventes, se revela que el caso del EtOH es el que da la máxima sensibilidad espectrofotométrica de los estudiados. (Ver tabla VI, cap. II. 9). En estas condiciones de operación el complejo sigue la ley de Lambert - Beer en el intervalo de 0,16 a 3,0 ppm, expresado como Hg(II), desviándose de la mencionada ley a partir de 3,2 ppm hasta 5,6 en que la recta alcanza la saturación.

Del gráfico de Ringbom-Ayres, (34, 35), se deduce que el intervalo de concentración donde el error espectrofotométrico es menor está comprendido entre 1,4 y 3,0 ppm.

II.10.2. - ESTADISTICA DE LAS MEDIDAS EXPERIMENTALES

Evaluación de la precisión

La precisión ha sido obtenida mediante análisis repetido de diferentes soluciones conteniendo todas ellas 0,30 ml de Hg(II) 10^{-3} M, con posterior dilución a 25,0 ml con agua destilada, equivalentes a 2,4 ppm de Hg(II); así se obtiene una medida de absorbancia, cuyo valor corresponde a la curva de calibrado expuesta en II.10.1. y que está comprendido en el intervalo de concentración donde el error espectrofotométrico es menor, supuesto un 1 % de error en el valor de la transmitancia.

Los datos experimentales necesarios en orden a estable -

cer los parámetros estadísticos más comunes que permiten evaluar la -
precisión se expresan en la tabla X.

TABLA X

| Muestra | A(580 nm) | ppm | \bar{X} | $(X_i - \bar{X})$ | $(X_i - \bar{X})^2$ |
|---------|-----------|-----|-----------|-------------------|---------------------|
| 1 | 0.390 | 2.5 | 2.5 | 0.00 | 0.000 |
| 2 | 0.390 | 2.5 | | 0.00 | 0.000 |
| 3 | 0.380 | 2.4 | | -0.10 | 0.010 |
| 4 | 0.380 | 2.4 | | -0.10 | 0.010 |
| 5 | 0.385 | 2.5 | | 0.00 | 0.000 |
| 6 | 0.390 | 2.5 | | 0.00 | 0.000 |
| 7 | 0.380 | 2.4 | | -0.10 | 0.010 |
| 8 | 0.380 | 2.4 | | -0.10 | 0.010 |
| 9 | 0.385 | 2.5 | | 0.00 | 0.000 |
| 10 | 0.380 | 2.4 | | -0.10 | 0.010 |
| 11 | 0.390 | 2.5 | | 0.00 | 0.000 |
| 12 | 0.390 | 2.5 | | 0.00 | 0.000 |
| 13 | 0.380 | 2.4 | | -0.10 | 0.010 |
| 14 | 0.390 | 2.5 | | 0.00 | 0.000 |
| 15 | 0.385 | 2.5 | | 0.00 | 0.000 |
| 16 | 0.385 | 2.5 | | 0.00 | 0.000 |

Según los datos obtenidos en la tabla X, se han calcula-
do los parámetros estadísticos que se resumen en la tabla XI:

TABLA XI

Resumen de parámetros estadísticos

| Parámetro | Expresión de cálculo utilizada | Valor |
|---|---|---------------------|
| Media | $\bar{X} = \sum n_i / n$ | 2,5 ppm |
| Desviación típica | $s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{X})^2}{n - 1}}$ | 0,063 ppm |
| Coefficiente de variación | $s(\%) = 100 S / \bar{X}$ | 2,5 % |
| Desviación de la media | $S_m = S / \sqrt{n}$ | 0,016 ppm |
| Error relativo sobre el valor medio (%) | $\frac{100 \cdot S_m}{\bar{X}}$ | 1,4 % |
| Intervalo de confianza | | |
| P = 95 % | $\bar{X} \pm St$ | 2,5 \pm 0,13 ppm |
| t = 2,13 | $\bar{X} \pm S_m t$ | 2,5 \pm 0,034 ppm |

En la tabla anterior se ha considerado que las medidas estadísticas se realizan con una probabilidad, P = 95 %, siendo 15 el número de grados de libertad (t de Student = 2,13).

En virtud de los anteriores parámetros calculados no ha sido rechazado ningún valor experimental obtenido, una vez impuesto el -

criterio dado por el intervalo de confianza.

II.10.3. - ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS

Se estudia el comportamiento debido a la presencia de los iones más frecuentes sobre la formación del complejo Hg(II):2NX en las condiciones de reacción establecidas en el apartado II.10, utilizando como medio disolvente del complejo la mezcla $\text{EtOH/H}_2\text{O}$.

Para llevar a cabo tal estudio se realiza la medida experimental sobre un punto de la línea de calibrado en el que pueden desprenderse efectos de disociación del complejo por efecto de ión común, es decir, operando en exceso de reactivo, y considerando al ión extraño en una concentración superior a la utilizada de Hg(II) .

El orden de adición que se ha seguido en el estudio experimental de las interferencias, respecto al resto de los componentes de la mezcla, conlleva la siguiente secuencia:

- Ión interferente
- Hg(II)
- EtOH
- Solución reguladora
- NX

El criterio más usual para decidir si un ión o sustancia extraña constituye o no interferencia, cuando se halla en presencia de otra que se quiere determinar, es el dado por Kirkbright (36), el cual considera interferencia la sustancia que produce una variación, en el valor de la tendencia central de las medidas experimentales estadísticas, superior a $\pm 2s$, siendo s la desviación típica. Sin embargo, debido a las condiciones experimentales propias del método analítico propuesto para la determinación de trazas de Hg(II), (volatilidad del EtOH primordialmente), se ha creído conveniente ampliar el criterio anterior hasta un valor de $\pm 2,5 s$, lo cual equivale a una probabilidad del 95 % en una curva de distribución-frecuencia de una muestra ideal.

Según lo expuesto anteriormente, el valor de la absorbancia calculado como medida de la tendencia central expresado como media aritmética es:

$$\bar{A} = 0,385$$

y la desviación típica:

$$s = 0,005$$

$$\text{siendo } 2,5s = 0,125 \sim 0,013 \rightarrow 0,015$$

debido a que la posibilidad de lectura en el espectrofotométrico utilizado hace que se recurra a esta aproximación. Por tanto el intervalo de no interferencia debido a una sustancia extraña estará comprendido entre los valores de absorbancia

$$0,370 \leq A \leq 0,400$$

De la información obtenida en este estudio se puede predecir si la reacción es o no apta para un determinado fin analítico en las condiciones experimentales expuestas, es decir, si el método espectrofotométrico propuesto para la determinación de trazas de Hg(II) tiene la selectividad precisa.

En principio, la eliminación de posibles interferencias puede ser llevada a cabo por diferentes vías: formación de otros complejos, reacciones de precipitación, redox, separaciones previas, etc, que constituyen en sí un problema concreto y cuya amplitud supera el objeto de esta Memoria.

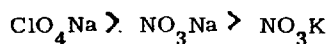
II.10.3.1. - ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA

Se ha estudiado la influencia que ejerce la fuerza iónica sobre el reactivo espectrofotométrico y sobre el complejo Hg(II):2NX en las condiciones reseñadas en la curva de calibrado, siendo el disolvente utilizado el EtOH, para los electrolitos:

- ClO_4Na
- NO_3Na
- NO_3K

de manera que la fuerza iónica total fuera igual a 0,01; 0,05, 0,1 y 0,5 M.

En el caso del reactivo y para los tres electrolitos consi
derados se observa un efecto hipocrómico a medida que aumenta la fuer-
za iónica sobre la banda situada a 580 nm siguiendo este efecto en el com
portamiento del reactivo la siguiente secuencia:



siendo sensible este efecto a partir de una fuerza iónica de 0,2 M para
el caso del ClO_4Na ; 0,1 M para el NO_3Na y 0,3 M para el NO_3K .

Para el caso del complejo, aunque el efecto observado, a
medida que aumenta la fuerza iónica, es de hipercromismo, sobre la ban
da situada a 580 nm, el efecto es mucho menos sensible que en el caso
del reactivo, si bien, sigue una secuencia análoga. En el caso del
 ClO_4Na el efecto es sensible para una fuerza iónica superior a 0,04 M; pa
ra el NO_3Na de 0,2 M y para el NO_3K de 0,4 M.

En cuanto a la sensibilidad espectrofotométrica se obser-
va que disminuye a medida que aumenta la fuerza iónica del medio, sien-
do más acusado el efecto en el caso del ClO_4Na que en los otros conside-
rados.

Siguiendo el criterio propuesto en II.3.10., sobre la po-
sibilidad de interferencia debidas a la presencia de sustancias extrañas,
se puede concluir que:

- a) El NO_3K y NO_3Na no constituyen interferencia -
hasta valores de fuerza iónica $\mu = 0,5 \text{ M}$.

b) El ClO_4Na no constituye interferencia a valores inferiores de fuerza iónica $\mu = 0,04 \text{ M.}$

Quedan por interpretar estos resultados en apariencia discordantes, ya que en principio se podría esperar que la influencia del NO_3K , electrolito formado por dos iones relajantes de la estructura del agua, fuera más marcada que la del NO_3Na (Cap. I.1.), pues en el medio de reacción hay la suficiente cantidad de agua (75%) como para seguir considerandola como disolvente. Sin embargo, esta afirmación es sin duda una aproximación grosera, ya que la presencia de EtOH (véase el cap. II.1.) incide sobre la propia estructura del agua, si se admitela formación de enlaces de hidrógeno como factor dominante de su miscibilidad.

Por consiguiente no resulta aplicable el criterio de la desnaturalización del disolvente debido a la concentración, relativamente alta, de EtOH en el medio de disolución. De esta forma para justificar teóricamente la secuencia encontrada por vía experimental hay que recurrir a considerar en primer lugar el efecto del EtOH en el medio de disolución que hace variar la constante dieléctrica de éste.

De esta forma el problema queda reducido a una formulación de pares iónicos en el medio hidroalcohólico (75 % H_2O -25 % EtOH), de constante dieléctrica $\epsilon = 65,0$.

Si se recurre a la teoría de Bjerrum (37, 38) acerca de la formación de pares iónicos se llega a demostrar que existe una relación entre la constante de asociación, K_{as} , para los electrolitos y la carga de los iones que lo componen; la constante dieléctrica ϵ del medio y la suma a de los radios del anión y del catión que componen el par, y que puede expresarse por la ecuación de Fuoss (38):

$$\log. K_{as} = Cte + \frac{0,43 Z_1 Z_2 N e^2}{a R T \epsilon}$$

En nuestro caso concreto a , es la única variable para los electrolitos considerados y toma los valores siguientes:

$$ClO_4 Na = 3,38 \text{ \AA}$$

$$NO_3 Na = 2,91 \text{ \AA}$$

$$NO_3 K = 2,64 \text{ \AA}$$

según datos tomados de (39).

Como Z_1 , Z_2 , N , e^2 , R , T y ϵ son constantes la expresión anterior queda reducida a las ecuaciones:

$$ClO_4 Na : \log. K_{as} = cte + 1,24 \times 10^{-20}$$

$$NO_3 Na : \log. K_{as} = cte + 1,44 \times 10^{-20}$$

$$NO_3 K : \log. K_{as} = cte + 1,59 \times 10^{-20}$$

pudiendo observarse que el valor de $\log. K_{as}$, si cada constante (cte) se engloba dentro de ella, sigue la secuencia:

$$NO_3 K > NO_3 Na > ClO_4 Na$$



estando el NO_3K más asociado que el NO_3Na y el ClO_4Na menos que el NO_3Na en el medio 75 % EtOH-25 % H_2O , por lo que la influencia debida al NO_3K debe ser menos marcada según se había encontrado experimentalmente.

En resumen, el efecto de formación de pares iónicos predomina sobre el de relajación de la estructura del agua.

El efecto de fuerza iónica es más acusado sobre las disoluciones de reactivo que sobre las de complejo, debido a que el equilibrio de disociación del NX en el medio y acidez utilizado, contribuye con una mayor disociación que en el caso del complejo a pesar de la diferencia de estequiometría de los equilibrios de disociación respectivos.

II.10.3.2. - INTERFERENCIAS DE CATIONES

Se ha llevado a cabo un estudio del comportamiento de los cationes que puedan ejercer alguna influencia sobre la reacción de formación del complejo Hg(II):2NX , en concentración 10 veces mayor a la de Hg(II) presente en todas las soluciones de complejo-interferencia.

Los resultados de este estudio se exponen en la tabla XII, en la que los posibles iones interferentes se han clasificado por los grupos analíticos de la marcha del $\text{SH}_2 / \text{S(NH}_4)_2$, a fin de sistematizar el estudio, indicado en cada caso SI son o NO interferentes.

TABLA XII

| Ión interferente | A(λ : 580 nm) | Interferencia |
|-------------------------------|------------------------|---------------|
| Referencia | -0,385 | Referencia |
| <u>GRUPO PRIMERO</u> | | |
| Ag (I) | -0,345 | SI |
| Pb (II) | -0,390 | NO |
| Hg (I) | -0,500 | SI |
| Tl (I) | -0,380 | NO |
| W (VI) $[\text{WO}_4^{2-}]$ | -0,370 | NO |
| <u>GRUPO SEGUNDO</u> | | |
| Cd (II) | -0,350 | SI |
| Cu (II) | -0,055 | SI |
| Bi (III) | -0,660 | SI |
| Sb (III) | -0,645 | SI |
| As (III) | -0,380 | NO |
| As (V) $[\text{AsO}_4^{3-}]$ | -0,370 | NO |
| Su (II) | Incompatible | SI |
| Sn (IV) | -0,815 | SI |
| Pd (II) | -0,960 | SI |
| Mo (VI) $[\text{MoO}_4^{2-}]$ | -0,380 | NO |
| <u>GRUPO TERCERO</u> | | |
| Al (III) | -0,385 | NO |
| Fe (III) | -0,435 | SI |
| Cr (III) | -0,380 | NO |

| Ión interferente | A(λ : 580 nm) | Interferencia |
|-------------------------------|------------------------|---------------|
| Ni (II) | -0,015 | SI |
| Co (II) | +0,240 | SI |
| Mn (II) | -0,155 | SI |
| Zn (II) | -0,180 | SI |
| Ce (III) | -0,430 | SI |
| Ce (IV) | -1,00 | SI |
| In (III) | -0,790 | SI |
| Ga (III) | -0,730 | SI |
| La (III) | -0,375 | NO |
| Th (IV) | -0,375 | NO |
| Zr (IV) | -0,400 | NO |
| VO ²⁺ | -0,560 | SI |
| VO ₃ ⁻ | -0,535 | SI |
| UO ₂ ²⁺ | -0,380 | NO |
| Be (II) | -0,395 | NO |
| <u>GRUPO CUARTO</u> | | |
| Ca (II) | -0,395 | NO |
| Ba (II) | -0,385 | NO |
| Sr (II) | -0,370 | NO |
| <u>GRUPO QUINTO</u> | | |
| Mg (II) | -0,390 | NO |
| NH ₄ ⁺ | -0,380 | NO |
| Li (I) | -0,375 | NO |
| Rb (I) | -0,375 | NO |
| Na (I) | -0,380 | NO |
| K (I) | -0,380 | NO |

Un aspecto experimental muy importante que debe ser aclarado es la posibilidad de precipitación de determinados iones debida tanto a la naturaleza del medio de disolución, como a la presencia de estabilizadores de la acidez y al valor del pH del medio.

El método seguido en aquellos casos en que ocurren fenómenos de precipitación ha sido centrifugar la muestra problema una vez diluida a un volumen final de referencia, durante un período de tiempo - de 3 minutos a 5000 rpm en tubos cerrados. Las medidas espectrofotométricas se realizan sobre las soluciones sobrenadantes, separando cuidadosamente la fase líquida con pipetas Pasteur.

La comparación de estos resultados experimentales con los seguidos en el estudio de este mismo complejo en agua (2, 5) lleva a la conclusión de que la presencia de EtOH en el medio favorece una cierta mejora de la selectividad de la determinación espectrofotométrica de Hg(II). Así, se consigue que iones tan capaces de reaccionar preferentemente con el NX, como son Al(III) y Zr(IV) no causen interferencia, aunque sí constituye interferencia la presencia de Cu(II), Ce(III) y Ce(IV) que en agua no lo son.

El comportamiento de estos tres iones se puede explicar en términos de la diferente naturaleza del medio. Es bien sabido que los compuestos de Cu(II) exaltan su coloración en presencia de disolventes menos disociantes que el agua, lo cual explica que el complejo en presen

cia de Cu(II) sea menos hipocrómico que en ausencia de este ión. Este razonamiento está basado, claro esta, en la aditividad de las absorbancias, pero no debe olvidarse que el Cu(II) es capaz de reaccionar en agua con el NX, para dar lugar en el intervalo de pH 5,4-6,4, a un complejo de estequiometría 1:1 que absorbe a 575 nm con un valor de $\epsilon = 2.5 \times 10^4$ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (40, 41). No se ha creído indispensable seguir una investigación paralela en este sentido.

Con respecto a los iones del Ce, es posible admitir que los iones de ambos estados de oxidación tenga con el NX en medios semiacuosos un comportamiento paralelo al que muestra en presencia de Azul de Metiltimol, reactivo cromogénico relacionado muy estrechamente con el NX (42, 43).

Los demás iones que constituyen interferencia, también lo hacen en agua, y puede admitirse en principio que el mecanismo de la interferencia se debe a competencia con el complejo 1Hg(II):2NX para dar lugar a nuevos complejos con sus propias características espectrofotométricas.

II.10.3.3. - INTERFERENCIAS DE ANIONES

Se ha llevado a cabo un estudio del comportamiento de los aniones que puedan ejercer alguna influencia sobre la reacción de formación de complejos Hg(II):2NX, en concentración 10 veces mayor a la de

Hg(II) presente en todas las soluciones de complejo-interferencia.

Los resultados de este estudio se resumen en la tabla - XIII, en la que los posibles iones interferentes se han clasificado por grupos analíticos (44), a fin de sistematizar el estudio, indicando en cada caso SI es o NO interferente.

TABLA XIII

| Ión interferente | A(λ : 580 nm) | Interferencia |
|----------------------|------------------------|---------------|
| Referencia | -0,385 | Referencia |
| <u>GRUPO PRIMERO</u> | | |
| $S_2O_3^{2-}$ | -0,065 | SI |
| SO_3^{2-} | -0,385 | NO |
| F^- | -0,385 | NO |
| CO_3^{2-} | -0,360 | SI |
| $S_2O_8^{2-}$ | -0,400 | NO |
| SO_4^{2-} | -0,385 | NO |
| BO_2^- | -0,370 | NO |
| $C_2O_4^{2-}$ | -0,375 | NO |
| IO_3^- | -0,380 | NO |
| CrO_4^{2-} | -0,370 | NO |
| PO_4^{3-} | -0,385 | NO |
| TH_2^{2-} | -0,385 | NO |

| Ión interferente | A(λ : 580 nm) | Interferencia |
|-------------------------------|------------------------|---------------|
| <u>GRUPO SEGUNDO</u> | | |
| CN^- | -0,055 | SI |
| I^- | -0,030 | SI |
| Br^- | -0,235 | SI |
| SCN^- | +0,155 | SI |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | -0,050 | SI |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ | -0,310 | SI |
| Cl^- | -0,380 | NO |
| <u>GRUPO TERCERO</u> | | |
| BrO_3^- | -0,370 | NO |
| ClO_3^- | -0,380 | NO |
| Ac^- | -0,385 | NO |
| NO_3^- | -0,385 | NO |
| ClO_4^- | -0,385 | NO |
| NO_2^- | -0,385 | NO |
| <u>OTROS</u> | | |
| AEDT | -0,100 | SI |
| MnO_4^- | -0,720 | SI |

La comparación de estos resultados experimentales con los conseguidos en el estudio de este complejo en medio acuoso (2,5) lleva a la conclusión de que la presencia de un 25 % de EtOH en el medio elimina la interferencia debida a los iones SO_3^{2-} y ClO_4^- . Los demás iones que figuran en la tabla XIII como interferencia tienen el mismo comportamiento en ambos medios, aunque la intensidad de la interferencia, en algunos casos, resulta menos acentuada que en agua.

La situación, en resumen, resulta muy favorable ya que la no interferencia de aniones complejantes de cationes que poseen carga elevada, permite pensar que puedan ser utilizados como medio de eliminación de interferencias concretas, ya que su presencia en concentraciones relativamente elevadas debe contribuir en menor extensión que en medio acuoso a aumentar el valor de la fuerza iónica del medio, como se ha visto anteriormente, ya que hay que tener en cuenta la formación de pares iónicos, pudiéndose llegar a la determinación de trazas de Hg(II) con una alta selectividad.

II, 11. - ESTUDIO DEL COMPLEJO Hg(II)/NX/HMTA EN MEDIOS HIDRO- ALCOHOLICOS

El complejo ternario que forma el Hg(II) en presencia de HMTA constituye una segunda posibilidad para la determinación analítica de trazas de Hg(II) (2,3,5,). Para abordar el estudio de su comportamiento en medio hidroalcohólico, se plantea, a la vista de los datos experimentales conseguidos en el estudio del complejo 1:2, una sistemática de investigación paralela a la ya descrita en este capítulo.

El estudio experimental preliminar, cuyos resultados se resumen más adelante, hace que la utilización del complejo 1:1:1, como medio analítico de determinación de Hg(II) no constituya una substancial mejora con respecto a los métodos conseguidos anteriormente, pues se llega a operar en condiciones experimentales que pueden hacer extremadamente crítica la labor analítica.

Los hechos que han obligado a adoptar esta conclusión han sido los siguientes:

A. - Estudio de los espectros de absorción del sistema NX/HMTA y Hg(II)/NX/HMTA en medio hidroalcohólico

Se ha llevado a cabo un estudio espectrofotométrico en los sistemas Hg(II)/NX/HMTA y NX/HMTA, para lo cual se han obtenido los correspondientes espectros de absorción en el visible sobre mues

tras que contienen 0,5 ml de $\text{Hg(II)} 10^{-3}\text{M}$, 1,0 ml de $\text{NX} 10^{-3}\text{M}$; 2,5 ml de HMTA saturada para formar el regulador de pH $\text{HMTA-H}^+/\text{HMTA}$; la cantidad suficiente de SO_4H_2 del 0,4 % y un 20 % de EtOH respecto al volumen final. Se trabaja simultáneamente sobre el reactivo en las mismas condiciones, con dilución posterior en ambos casos a 25,0 ml con agua destilada y efectuando las medidas espectrofotométricas en cubetas de 1 cm de paso óptico provistas de tapón esmerilado y utilizando como blanco espectrofotométrico aire.

Del análisis de los espectros de absorción de ambos sistemas, expuestos en el fig. 23 se observa:

a) La presencia de dos máximos de absorción centrados hacia 580 y 440 nm de los cuales el más característico desde el punto de vista analítico es el centrado hacia 580 nm.

b) La existencia de dos especies químicas diferentes, ya que el sistema considerado como reactivo espectrofotométrico resulta ser hipocrómico respecto al considerado como complejo, siendo éste por tanto, hiperocrómico respecto al reactivo, así como la presencia de un punto isobéstico a 480 nm (en agua es de 488 nm).

c) Que la longitud de onda analítica de mayor sensibilidad espectrofotométrica es la de 590 nm.

d) El reactivo resulta batocrómico con la concentración de EtOH respecto a los obtenidos en medio acuoso; para un 20 % de

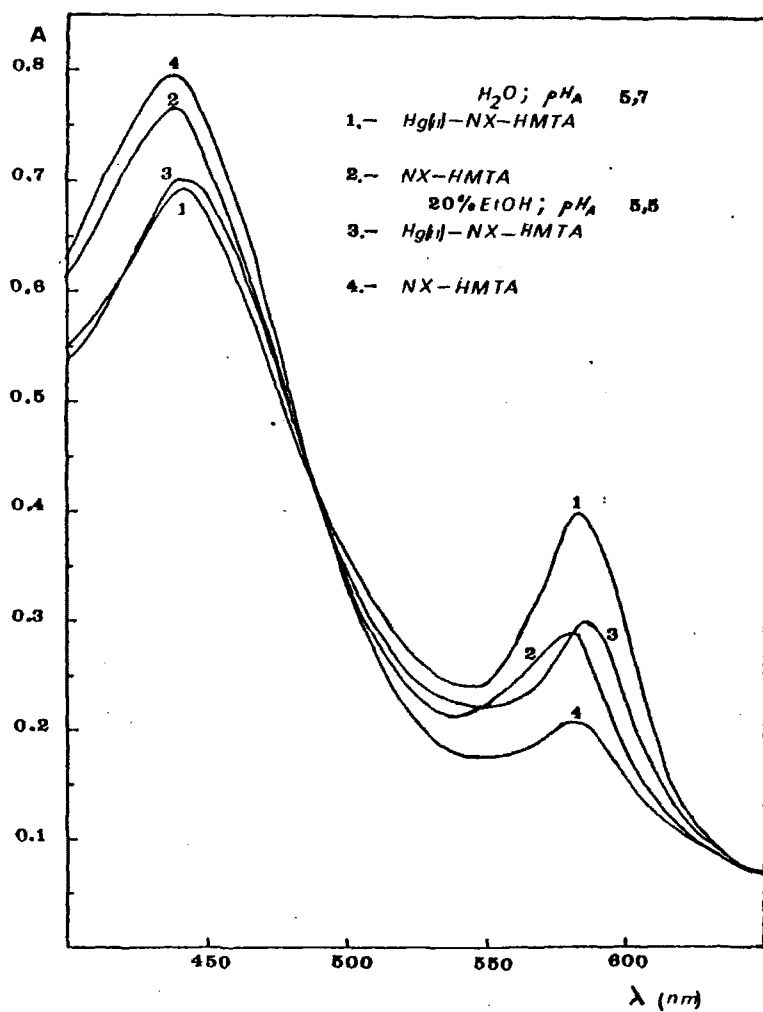


Fig. 23. Espectros de absorción del sistema $Hg(II)/NX/HMTA$ en agua y en $EtOH$ (20 %).

EtOH la banda con máximo a 580 se desplaza a 584 nm.

e) El complejo, análogamente al caso del reactivo, resulta ser batocrómico con la concentración de EtOH respecto a los obtenidos en medio acuoso; para un 20 % de EtOH la banda con máximo a 580 nm se desplaza hasta 586 nm, debido en principio, a asociaciones iónicas con las moléculas de EtOH presentes en el medio.

f) Que tanto el reactivo como el complejo se comportan como hipercrómicos respecto a la banda con máximo a 580 nm a medida que aumenta el pH.

B. - Solubilidad de la HMTA

LaHMTA es muy soluble en agua (66g/100ml ~ 4,71 M), - sin embargo esta solubilidad está restringida cuando se utiliza etanol como disolvente (8g/100ml ~ 0,57 M).

En las condiciones experimentales expuestas anteriormente, utilizando medios compuestos por un 20 % de EtOH, la disminución de la solubilidad supone también aproximadamente un 20 %, siendo ésta proporcional a la concentración de EtOH, lo cual restringe la posibilidad de utilizar concentraciones elevadas de él. Por esta causa la solubilidad es un factor limitante de la reacción ya que la presencia de EtOH disminuye la solubilidad de la HMTA produciéndose, por tanto, en menor extensión la formación del posible complejo ternario, al no poder trabajar en exceso de la misma.

C. - Influencia del pH

Se ha estudiado la influencia del pH_A en la formación del complejo Hg(II)/NX/HMTA en el intervalo de pH_A 5-8,5.

En la fig. 24 se representa $A = f(\text{pH}_A)$ para el complejo en estudio, observándose que el complejo empieza a formarse a valores de pH próximos a 5, para dejar de existir a valores de pH próximos a 8, comprobándose que el pH donde tiene mayor extensión esta reacción es de 6,1-6,2.

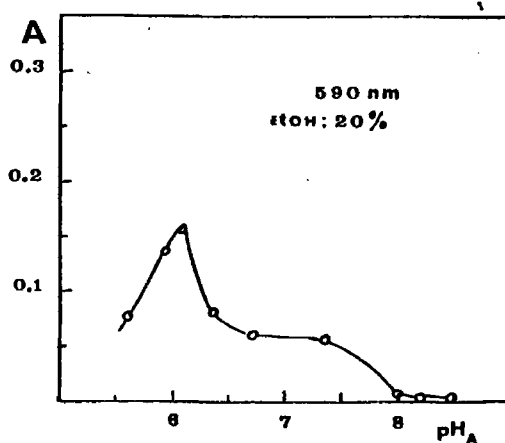


Fig. 24. Influencia del pH.

En este sentido hay que señalar la existencia de condiciones críticas de pH, donde la determinación espectrofotométrica de Hg(II) es más sensible, lo que puede conducir a grandes errores para pequeñas variaciones en el valor del pH, que pueden ser producidas en determinadas matrices por la presencia de sustancias interferentes, etc., lo cual no le hace muy apto a este complejo para medidas analíticas. Así mismo se prevén interferencias motivadas por la razón aducida anteriormente.

D. - Estimación de la sensibilidad

En cuanto a la sensibilidad se obtiene un valor $\epsilon = 7,8 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, que resulta inferior que la correspondiente obtenida en medio acuoso y menor que la correspondiente al complejo 1:2 en el mismo medio de reacción.

E. - La complejidad de la matriz, así como la laboriosidad en el ajuste de las condiciones de acidez no hacen, en principio, que el método tenga demasiada aptitud para propósitos analíticos, etc.

II.12. - ESTUDIO DEL EFECTO DE ALGUNOS AMINOALCOHOLES EN LA REACCION DE FORMACION DE COMPLEJOS Hg(II)/NX.

La imposibilidad de obtener resultados francamente positivos operando sobre el complejo ternario Hg(II)/NX/HMTA de composición 1:1:1, obliga a solventar los problemas experimentales que se han presentado, recurriendo a incorporar el grupo amino dentro de la molécula del segundo disolvente, por lo cual se ha estudiado el comportamiento del sistema Hg(II)/NX en presencia de diversos aminoalcoholes.

La elección de los aminoalcoholes solubles en agua que se van a utilizar como constituyentes del disolvente se ha hecho en función de la estructura y posición de los grupos amino dentro de la molécula alcohólica. Así, se estudian los compuestos que junto con sus propiedades más importantes figuran en la tabla XIV.

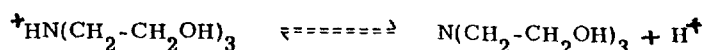
TABLA XIV

Propiedades de los aminoalcoholes utilizados

| Substancia | pK _a | Ref. | ε | Ref. | Molaridad |
|--------------------|-----------------|------|-------|------|-----------|
| Trietanolamina | 7,8 | (46) | 29,36 | (23) | 7,50 |
| Etanolamina | 9,51 | (49) | 37,72 | (23) | 16,57 |
| 3-amino-1-propanol | 9,96 | (49) | 5,7* | | 13,12 |

(*) : Valor calculado por medio de la ecuación de Onsager(52).

La trietanolamina (TEA), posee un grupo amino terciario - que es comparable al grupo activo de la HMTA, ya que su equilibrio ácido-ba se (45, 46):



es similar al de la HMTA, con la salvedad de que el ión trietilamonio es un ácido más débil ($\text{pK}_a = 7,76$) que el ión hexametilentetramonio ($\text{pK}_a = 5,1$)(47). La TEA ha encontrado aplicación en Química Analítica como complejante(46), e incluso se ha publicado que es complejante de Hg(II) (48), aunque sin aportar más datos. Sin embargo no resulta negativa la posibilidad de que la TEA compleje al Hg(II) , pues si se da el caso de que reacciona similarmente a la HMTA, esto puede facilitar la formación de un complejo ternario, ya que el disolvente podría actuar tanto como segundo ligando como solvatante del complejo satisfaciendo la esfera de coordinación del Hg(II) (2, 5).

La etanolamina (1-amino-etanol, EA) presenta las propiedades básicas de las aminas, pero menos exaltadas que las de su correspondiente amina (etilamina, $\text{pK}_a = 10,75$) (50), como es la norma de comportamiento de los derivados sustituidos de las aminas (49). Así, se puede disponer de un disolvente con unas propiedades ácido-base comparables a la del sistema $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, en presencia del cual se forma un complejo Hg(II)/NX de comportamiento espectral similar al observado en presencia de HMTA(2,4).

La elección de 3-amino-1 propanol(AP), se basa simple-

mente en el hecho de disponer de una molécula en la cual el grupo -NH_2 queda más alejado del grupo -OH que en el caso de la EA. El $\text{pK}_a = 9,96$ indica que se cumple la regla de que esta sustancia es menos básica que la n -propilamina, ($\text{pK}_a = 10,71$) (51), y permite observar el efecto de disminución de la basicidad debido a la posición del sustituyente. El valor de la constante dieléctrica, 5,7, ha sido calculado mediante la ecuación de Onsager a partir de valores del índice de refracción ($n_D^{20} = 1,469$), densidad (0,986g/cc) y momento dipolar (2,61-2,27 Debye) (53). El valor calculado debe ser interpretado por tanto, como una estimación del orden de magnitud del valor de ϵ .

Del estudio experimental seguido en los tres casos considerados se puede deducir similitud de comportamiento, aunque con diferencias cuantitativas. Las características más importantes de la reacción en presencia de los aminoalcoholes, se resumen a continuación.

A. - Espectros de absorción

El estudio espectrofotométrico llevado a cabo es similar al consignado en II.11, operando en este caso con cantidades variables de segundo disolvente - TEA, EA y AP.

Del análisis espectrofotométrico se deduce:

a) La presencia de dos máximos de absorción centrados hacia 580 y 440 nm de los cuales el más característico desde el punto de vista analítico es el centrado hacia 580 nm, tanto para el estudio del reactivo como para el posible complejo formado, en los tres casos considerados.

b) La existencia de dos especies químicas diferentes, ya que el sistema considerado como reactivo espectrofotométrico resulta ser hipocrómico respecto al considerado como complejo, siendo éste por tanto, hipocrómico respecto al reactivo en los tres casos considerados, así como la presencia de un punto isobéstico centrado hacia 485 nm.

c) Que la longitud de onda analítica de mayor sensibilidad espectrofotométrica es la de 580 nm.

d) Que tanto el reactivo como el complejo se comportan como hipercrómicos respecto a la banda con máximo a 580 nm a medida que aumenta el pH.

B. - Influencia del pH_A y estimación de la sensibilidad

Se ha estudiado la influencia del pH_A en la formación del complejo $Hg(II)/NX$ en los disolventes considerados así como su influencia en la sensibilidad de la reacción de formación de complejos.

El intervalo de pH_A considerado ha sido:

- $pH_A = 5-8$ para el caso de la EA
- $pH_A = 5-11$ para el caso del AP y TEA

En los tres casos el hábito de la curva $A=f(pH_A)$ es análogo a los ya expuesto cuando la reacción se estudia en presencia de alcoholes (ver cap. II. 7.) con la salvedad de que para la misma concen

tración de Hg(II) utilizada en la preparación de los complejos, concentración que ha servido de término de comparación, son más hipocrómicos, en la medida de A , y disminuye correlativamente el valor de la absorbancia molar del complejo. Una estimación de esta disminución oscila entre el 23 y 26 %, intervalo en el que están comprendidos los tres casos considerados, que hace que la sensibilidad sea incluso inferior a la obtenida para el complejo 1:2 en agua.

No se ha considerado a la vista de esta situación proceder a un estudio de composiciones, pues el hábito de los espectros de absorción y su comparación con los ya conocidos en otros medios, induce a pensar en la predominancia del 1:2 en la disolución y que, por consiguiente, los tres aminoalcoholes utilizados son incapaces de formar el complejo ternario como especie predominante.

C. - Influencia de la fuerza iónica

Dada la basicidad que presentan los disolventes estudiados en presencia de agua, se ha recurrido a una neutralización previa de estos disolventes requiriendo para ello de un consumo importante de ácido fuerte. Al preparar las muestras se ha hecho, por consiguiente, necesario introducir una concentración relativamente grande de electrolito fuerte procedente del ácido utilizado en la neutralización, con lo que la fuerza iónica de las disoluciones ha aumentado correlativamente.

Se ha estudiado la variación de A en función de la concentración de aminoalcohol en el medio, llegándose a la conclusión de - que ΔA disminuye con el aumento de la proporción de, por ejemplo, EA en el medio, alcanzándose un valor de $A = 0,000$ para una concentración de EA final en la muestra 0,6M.

El proceso de neutralización de la basicidad en los casos considerados es una limitación práctica de ese estudio ya que presupone la introducción de una concentración muy superior a la que podía ser considerada como simple interferencia.

En resumen, la escasa sensibilidad y la limitación práctica debida a la basicidad intrínseca de los aminoalcoholes, constituye en este estudio, un método que no contribuye a mejorar los establecidos anteriormente, ya que se opera en condiciones tales que pueden conducir a resultados no aptos para la labor analítica.

III. - EL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA Hg(II)/NX EN PRESENCIA
DE MEDIOS INMISCIBLES CON EL AGUA

III. 1. - INTRODUCCION

De todos es sabido que un ión metálico M^{n+} en solución acuosa posee una carga determinada, n ; en presencia de un ligando R soluble en ese medio, esa carga queda modificada por efecto de la reacción entre M^{n+} y R , que dará lugar a una especie compleja con su carga propia, positiva o negativa, o bien sin carga eléctrica.

Para poder efectuar un cambio de disolvente, la situación que, en principio, resulta más favorable es que el complejo MR sea eléctricamente neutro, ya que si el segundo disolvente posee una constante dieléctrica adecuada (en general inferior a la del agua), el proceso de extracción resulta posible, aunque el reparto no siempre sea favorable a un 100 % de rendimiento.

No ocurre lo mismo cuando se trata de complejos aniónicos o catiónicos; en estos casos es necesaria la conversión de estas especies complejas en otras, de manera que puedan ser extraídas en el segundo disolvente mediante la formación previa de complejos de asociación iónica, para lo cual es necesario recurrir a sustancias capaces de comportarse como contraiones, bien sea gracias a su propia naturaleza, bien porque en el medio particular de disolución sean capaces de adoptar este papel.

Siguiendo el esquema de trabajo propuesto en el capítulo I.1. (fig. 2), el medio inicial de disolución del complejo $Hg(II)/NX$ es el

agua, y en ella presenta características aniónicas, de manera que se tiene que recurrir al empleo de neutralizantes de la carga negativa total y que podrán desempeñar el papel de contraión en la formación de compuestos de asociación iónica, susceptibles de ser extraídos en presencia de un segundo disolvente.

Se se recurre al empleo de cationes inorgánicos, resulta simple comprender que, debido a las características quelatantes del NX, pueden originarse reacciones de competencia entre el ión Hg(II) y el catión contraión por el NX. Se podría llegar a una situación de desplazamiento del Hg(II) , actuando en estas circunstancias éste de contraión del nuevo complejo. En estas condiciones de reacción había que hablar de superestequiometría, no imposible en este tipo de sistemas, ya que la reacción de precipitación del Hg(II) por el NX en presencia de Ba(II) conduce a un precipitado amarillento, en vez de rojo escarlata, cuya formación podría ser explicada de esta forma (54).

La posibilidad de utilizar iones inorgánicos debe ser olvidada, ya que resulta imprescindible, de acuerdo con la ecuación de Fuoss, recurrir a iones cuyo radio sea pequeño y carga grande, es decir, cationes muy ácidos. Por otra parte, debe tenerse en cuenta el problema que representaría en estas condiciones la estabilización de la fuerza iónica de la disolución acuosa, que actuaría favoreciendo la disociación del complejo mercurico en medio acuoso, con lo que el papel a ju-

gar en el segundo disolvente sería más complicado ya que se tendría que intentar formar en su seno un complejo o detener la disociación.

Por esto se hace necesario recurrir a sustancias orgánicas con capacidad para formar cationes en el medio de disolución original del complejo.

Una posibilidad adicional estriba en recurrir al concepto de "sinergismo" enunciado por Blake y col. (55) del cual ya se ha hecho comentario en el capítulo I.2.

Irving y Edginton (56, 57, 58, 59) postulan que las condiciones para una extracción sinérgica son:

a) Que uno de los reactivos extractantes sea capaz de neutralizar la carga que posea el ión metálico, posiblemente por formación de un quelato, si el reactivo es del tipo RH.

b) Que el disolvente S desplazará alguna molécula de agua coordinada en el complejo metálico neutro, haciéndole adoptar un carácter menos hidrofílico.

c) El disolvente S no puede ser hidrófilo y, además, si se comporta como quelatante RH tendrá que tener una pequeña aptitud de coordinación.

d) El segundo ligando debe ser una molécula neutra con carácter "dador".

e) El número de coordinación del metal y la geometría de los ligandos deben ser compatibles.

Estos postulados son solamente válidos para algunos sistemas que no estén aparentemente saturados desde el punto de vista de la coordinación.

Aún en estas condiciones, el complejo resultante puede resultar no extraíble debido a las características propias de RH, es decir, puede ser capaz de neutralizar la carga del ión metálico como primer ligando cumpliendo con los anteriores postulados, pero si se trata de un poliacido obviamente en condiciones de facilitar su disociación dará lugar a la formación de una base de carácter aniónico, siendo, por tanto, indispensable recurrir a un contraión capaz de neutralizar esa polibase y que por supuesto jugará un papel no necesario desde el punto de vista de formación del complejo pero si suficiente desde el punto de vista de la extracción.

De aquí se sigue que los postulados de Irving y Edginton pueden ser en este caso generalizados si se considera la naturaleza de RH, mediante la condición de formación de pares iónicos en el caso de que RH así lo exija.

Así pues se ha elegido, para verificar el estudio que constituye esta Memoria, diversas aminas que, en principio, pueden actuar tanto como segundo ligando, tal como se expuso en I.2. y de acuerdo

do con los postulados de Irving y Edginton, y también como contraíón según la ampliación de estos postulados.

Para la selección de compuestos animados como posibles modificadores del complejo aniónico Hg(II)/2NX y susceptibles de ser extraídos en un segundo disolvente, se han tenido en cuenta, entre otras, las siguientes propiedades:

- a) Solubilidad en agua
- b) Valores de pK_a
- c) Estructura
- d) Otros aspectos fisico-químicos

A fin de llevar a cabo, en forma sistemática, el estudio de comportamiento del complejo Hg(II)/2NX en presencia de aminas, se han agrupado éstas en tres tipos:

- a) Aminas solubles en agua
- b) Aminas insolubles en agua
- c) Aminas como cambiadores aniónicos líquidos

En primer lugar, se van a utilizar en ensayos cualitativos para posteriormente, en caso positivo, realizar un estudio espectrofotométrico sistemático de aplicabilidad analítica

Elección del disolvente

Los requisitos principales que debe cumplir un disolven-

te para poder extraer un complejo en condiciones de disolución acuosa se discuten en el capítulo I.2., si bien debe considerarse que las características estructurales y el valor de la constante dieléctrica son factores esenciales a ser tenidos en cuenta "a priori", ya que por una parte se puede obtener un segundo medio de disolución del complejo, favorable desde el punto de vista de la similitud estructural y, por otra, la formación de pares iónicos con una constante de formación tanto mayor cuanto menor sea la constante dieléctrica del medio (segundo disolvente) según la expresión propuesta por Fuoss acerca de la formación de pares iónicos.

No hay que olvidar tampoco el aspecto "sinérgico" en procesos de extracción, señalado por Irving y Edginton, en cuanto al disolvente, según el cual éste deberá poseer características tales que intervengan participando, como si de un ligando se tratara, en la esfera de coordinación del ión Hg(II) , aspecto que va a restringir la investigación sistemática en orden a su elección, ya que tendrá que poseer características de molécula neutra "dadora".

En los capítulos siguientes se estudiará cualitativamente la influencia de los disolventes examinados, a fin de poder elegir a la vista de los resultados aquellos más idóneos para nuestros fines.

III.2. - ENSAYOS CUALITATIVOS DE EXTRACCION EMPLEANDO AMI- NAS SOLUBLES EN AGUA

En trabajos publicados anteriormente (3,4,5) se ha comprobado experimentalmente que los compuestos aminados, en determinadas circunstancias, son capaces de actuar como agentes formadores de complejos de ligando mixto y complejos ternarios, actuando la amina como segundo ligando en la formación del complejo, de manera que si cumplan los postulados de Irving y Edginton generalizados en III.1., podrá, en principio, ser extraído ese complejo en presencia de un disolvente adecuado.

Así, se ha elegido para ello HMTA, que en trabajos ya citados se revela como sustancia capaz de formar complejos de ligando mixto en presencia de Hg(II) y NX de estequiometría 1:1:1, siendo este complejo de naturaleza aniónica.

Por otra parte, la HMTA, debido ya no a sus propiedades complejantes sino a sus propiedades ácido-base puestas de manifiesto según la ecuación química:



le hacen apta, en principio mediante la especie HMTA-H^+ , para una posible formación de complejos de asociación iónica susceptibles de ser extraídos en presencia de un segundo disolvente.

En este sentido, se han efectuado experiencias cualitativas en presencia de diversos disolventes que permitirán posteriormente decidir acerca de la conveniencia de proseguir un estudio espectrofotométrico y de las circunstancias en que se desarrollan estos procesos de extracción en el disolvente extractante más adecuado para los fines propuestos.

Por otra parte, la selección del disolvente o disolventes extractantes servirán, en principio, de apata para evitar una exhaustiva experimentación con toda la gama de disolventes más generalmente utilizados en procesos analíticos de extracción, de acuerdo con lo expuesto en III.1.

Los disolventes estudiados, se exponen de acuerdo con el valor de la constante dieléctrica en la tabla XV.

TABLA XV

Constantes dieléctricas de disolventes no miscibles (23)

| Disolvente | | Disolvente | |
|-----------------------|----------|-------------------|-------|
| Nitrobenceno | 34,82 | o-cresol | 11,50 |
| Acetilacetona | 25,7 (") | Acetato de butilo | 5,01 |
| Butanol | 17,51 | Cloroformo | 4,81 |
| Iso-Butanol | 16,56 | Acetato de amilo | 4,75 |
| Ester acetilacetico | 15,70 | S ₂ C | 2,64 |
| Alcohol isoamílico | 14,70 | Tolueno | 2,38 |
| Metil-isobutil-cetona | 13,11 | Benceno | 2,28 |
| Alcohol amílico | 13,02 | Cl ₄ C | 2,24 |
| m-cresol | 11,80 | Ciclohexano | 2,02 |

(") : Según (60)

Los ensayos tienen carácter cualitativo y la existencia de extracción se comprobó a simple vista usando como blanco el reactivo en las mismas condiciones experimentales y utilizando tubos de ensayo o embudos de separación. Se ha recurrido a un estudio espectrofotométrico complementario solamente en aquellos casos que se mostraron dudosos.

De todos los disolventes expuestos en la tabla XV, solo se consiguieron buenos resultados al utilizar alcohol iso-amílico, butanol, iso-butanol y o-cresol. Con todos los demás no hay indicios de extracción, dando lugar además la acetil-acetona con las muestras que contienen HMTA a un precipitado de color amarillo, constituido por largas agujas cuyo color escurece con el tiempo.

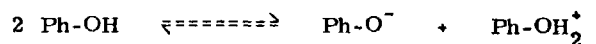
Al producirse esta precipitación siempre en presencia de HMTA, se considera a la acetil-acetona como inútil para la extracción del complejo ternario $Hg(II)/NX/HMTA$.

III. 2.1. - ENSAYOS DE EXTRACCION CON O-CRESOL

El uso de o-cresol como disolvente extractante en Química Analítica no es, en principio, recomendable debido a las dificultades que acarrea su empleo. Tiene un punto de fusión de 30-32° C (23) que puede llegar a hacer necesaria una fusión previa del producto en baño de agua; es además fotosensible pudiendo formar polímeros cuyo valor varía desde amarillo hasta marrón, lo cual obliga a trabajar en la oscuridad.

por lo que no se puede considerar como un buen disolvente para la práctica analítica.

Por otra parte, al ser de naturaleza fenólica, y por analogía con productos afines tendrá un pK_s , existiendo un equilibrio ácido base fenol/fenolato/fenolonio dado por



A pesar de los inconvenientes apuntados, en un estudio preliminar se elige esta sustancia debido a que conserva una estrecha relación estructural con el NX en su región activa, para la complejación del Hg(II), de la molécula, siendo por otra parte de naturaleza "dadora" y con una constante dieléctrica adecuada para los fines propuestos. No se ha ensayado el p-cresol ya que las sustituciones en los grupos fenólicos del colorante aparecen en posiciones -o- y -m- (grupos complexónicos) con respecto al grupo -CH₃ y la sustitución en "para" se logra en relación al esqueleto fundamental de trifenilmetano, y no se considera activa respecto a su poder quelatante.

Se han estudiado extractos de complejos preparados en la relación 1Hg(II)/2NX en presencia de HMTA(saturada) para todas las experiencias, actuando ésta como posible contraíón en la formación de pares iónicos.

De los ensayos cualitativos llevados a cabo a distintos va

lores de pH en las condiciones expuestas, se deduce que, en principio, la extracción es posible tanto en el caso del reactivo como en el del complejo, si bien ésta no se produce en gran extensión ya que las diferencias espectrofotométricas encontradas al tratar de comparar los espectros de los diferentes extractos no son relevantes, aunque sí indican la existencia de especies diferentes.

Si se utiliza tolueno como diluyente del o-cresol a fin de mejorar las condiciones de utilización de éste, se llega a la conclusión de que en este caso la extracción no se mejora en presencia de esta sustancia, de lo cual se deduce que la introducción de un disolvente inerte como es el tolueno no facilita la extracción de este tipo de complejos.

Comportamiento análogo se encuentra cuando se utiliza HMTA (saturada) y HMTA (sólida) en presencia de o-cresol en cloroformo, utilizado éste como diluyente, ya que tampoco se aprecian mejoras en la extracción.

En todos los casos estudiados, se han obtenido los espectros de absorción de las disoluciones cuando se ha estimado que el comportamiento observado podía ser positivo. Los espectros de absorción han confirmado, en todos los casos, las observaciones visuales.

Resumiendo, el o-cresol no puede considerarse como el disolvente extractante idóneo para este tipo de complejos, en presencia

de HMTA, aunque si bien su estructura fenólica y propiedades dieléctricas le hacen más apto para su utilización que el tolueno, por lo cual se piensa en hacer uso de sustancias con grupos -OH y características dieléctricas análogas a las de éste disolvente para las siguientes experiencias, lo cual supone unas mejores condiciones de utilización

III.2.2.- ENSAYOS DE EXTRACCION CON ALCOHOLES ALIFATICOS

En las condiciones de operación ya expuestas en III.2.1., se llevan a cabo extracciones en alcohol iso-amílico, n-butanol e iso-butanol, llegándose a la conclusión de que la extracción, análogamente al caso del o-cresol se realiza en pequeña o nula extensión, por lo cual se abandona el estudio en medio HMTA para pasar a observar el comportamiento de otras aminas, como posibles agentes sinérgicos de extracción.

III. 3. - EMPLEO DE AMINAS POCO SOLUBLES EN AGUA

Como posibles contraiones se han considerado también - aminas poco solubles en agua, restringiéndose el estudio a dos de ellas: melamina y difenilguanidina.

La melamina (1, 3, 5 triamino-2, 4, 6-triazina) en principio parece muy prometedora ya que su estructura es la propia de un ciclo aromático, lo que le confiere una gran estabilidad. Sin embargo, su poca solubilidad en agua (en agua a 20° C se obtienen disoluciones $2,5 \times 10^{-2}$ M) y a que también es insoluble en disolventes tales como metil-iso butil cetona, butanol, isobutanol, alcohol isomilico, benceno, tolueno, etc, hacen que su empleo sea discutible para conseguir los fines prácticos - propuestos.

Por otra parte, sus disoluciones acuosas se caracterizan por una basicidad exaltada que la inhabilitan en la práctica, por lo que - no se han proseguido experiencias de extracción con ellas.

III. 3.1. - LA UTILIZACION DE DIFENILGUANIDINA. SU COMPORTAMIENT TO EN MEDIOS ACUOSOS

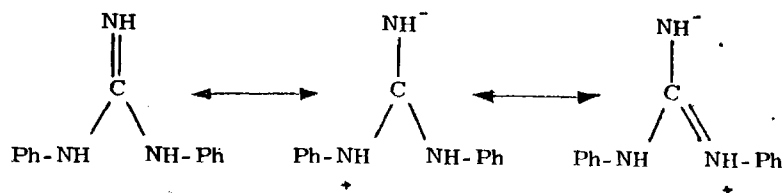
Se encuentran en la literatura referencias que tratan de la posibilidad de utilizar 1,3 difenil-guanidina (DFG) para la formación - de asociados iónicos con complejos de iones metálicos con algunos colo-

rantes de la serie del trifenilmetano (NX, MTB, Rojo de glicinocresol, Azul de glicinotimol, etc.), y la posterior extracción de esas asociaciones en alcoholes inmiscibles y en mezclas de estos alcoholes con disolventes inertes (butanol, isobutanol, alcohol isomílico, alcohol amílico, alcohol heptílico; puros o en mezclas con CHCl_3).

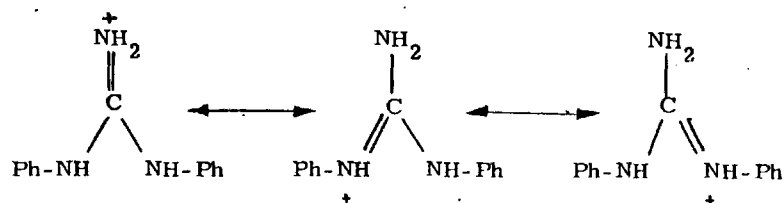
La DFG es una base orgánica de fórmula $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH})_2\text{-C=NH}$ que posee un sistema resonante doble difenilguanidina/difenilguanidinio está marcadamente estabilizado. Gracias a esta resonancia la difenilguanidina resulta ser una base similar en su fuerza al amoníaco, pues su pK_a es 9,72 a 25°C (61).

En la fig. 25 se representa el sistema resonante de la DFG/DFGH⁺ según (62).

La DFG se ha aplicado a la extracción de diversos complejos metálicos de NX, principalmente a los formados con cationes trivalentes y tetravalentes (63, 64, 65, 66), aunque también se ha operado con complejos de iones divalentes como el Cd(67), Zn(II), Mn(II), Co(II) y Ni(II) (68) en presencia de los disolventes antes mencionados. La posibilidad de extraer los complejos de Zn(II) y Cd(II) permite suponer que la extracción de los complejos Hg(II)/NX en presencia de DFG podrá ser también factible siempre que puede ser posible la formación de las asociaciones iónicas que lo permitan.



a) Resonancia de la DFG.



b) Resonancia del ión DFGH⁺

Fig. 25. Resonancia del sistema DFG/DFGH⁺

Sin embargo, la DFG es muy poco soluble en agua, por lo que en principio no parece que un posible complejo ternario Hg(II)/NX/DFG pueda formarse en ese medio, pues aunque la DFG resulta soluble en ClH diluido, la presencia de Cl⁻ puede llegar a resultar competitiva según la concentración de haluro presente.

En este sentido se han realizado experiencias para elu-

cidar la posible formación del complejo ternario en agua, exponiéndose a continuación los resultados conseguidos.

Estas experiencias han consistido en determinar el hábito de los espectros de absorción en la región del visible, de disoluciones de NX y complejo preparadas en las mismas condiciones experimentales.

Procedimiento:

Se obtienen los espectros de absorción del NX y de su complejo mercuríco. Se parte de unas soluciones de NX 10^{-3} M (10,0 ml), DFG 10^{-2} M (25,0 ml y 50,0 ml), y se varía la concentración de Hg(II) desde 0,0 ml a 12 ml 10^{-3} M, y 10 ml de solución reguladora $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$ de $\text{pH}_R = 7,2$, diluyéndose a a 100 ml todas las muestras con agua destilada. En todos los casos se utilizan cubetas de 1 cm de paso óptico, siendo el blanco espectrofotométrico aire.

Los espectros de absorción obtenidos son similares a aquellos obtenidos en medios reguladores de pH no aminados (1), es decir, presentan un máximo de absorción, tanto el NX, como el complejo mercuríco, a 580 nm, siendo a esta longitud de onda el complejo hipocrómico con respecto al NX. También se advierte la presencia de un punto isobéptico a 490 nm (en ausencia de amina, DFG, este punto aparece a longitudes de onda más cortas).

En las condiciones establecidas se han realizado experiencias complementarias utilizando las mismas concentraciones de Hg(II) y

NX que en el caso anterior, variando la concentración de DFG. En este caso, en la banda a 580 nm se advierte que la DFG ejerce una cierta influencia en el desarrollo de color de las disoluciones que contienen el complejo, que puede ser explicada por un efecto correlativo sobre el mecanismo de formación del complejo o complejos formados.

Parece que la DFG asume el papel de depresor por la formación de un complejo competitivo DFG-Hg(II), o por formación de un complejo ternario mDFG-nHg(II)-pNX, aunque éste, en principio, se pueda considerar poco probable debido a que la concentración de DFG no parece ser la suficiente como para permitir la formación de este tipo de quelatos y si lo hace, evidentemente será en una extensión muy escasa, lo cual puede estar de acuerdo con el efecto depresor de la DFG, ya que según el comportamiento de otras aminas que forman complejos ternarios originan espectros de absorción hipercrómicos respecto al NX.

Para averiguar si verdaderamente juega algún papel la DFG en la formación de complejos, hay que recurrir a realizar un estudio cuantitativo de la composición de éstos.

Se recurre al método de razones molares, llevando a cabo las medidas espectrofotométricas experimentales a 580 nm. En la fig. 26, se muestra el diagrama de la razón molar y el efecto de la concentración de la DFG en la formación de los complejos. En esta figura se advierte la formación de dos complejos sucesivos 1:1 y 1:2, presentando

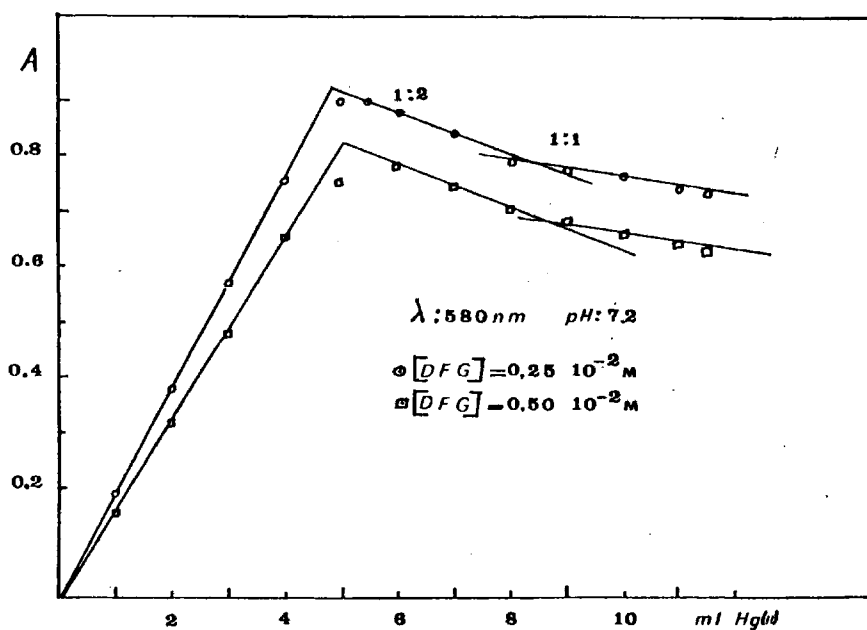


Fig. 26. Diagrama de la razón molar del sistema Hg(II)/NX/DFG en medio acuoso.

el 1:1 menor hipocromismo que el 1:2.

Estos resultados indican que la DFG es responsable de la formación del complejo ternario 1:1 amina (minoritario respecto al 1:2 binario).

En cuanto al efecto de la concentración de DFG sobre la reacción de formación de complejos, puesta de manifiesto en la fig.26, se

puede comprobar mediante la variación de la absorbancia molar: para una concentración de DFG $0,25 \times 10^{-2} \text{ M}$ toma un valor de $1,9 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, mientras que para una concentración de $0,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ el valor es de $1,6 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, lo cual ha supuesto una disminución evaluable en un 15,8%, achacable al efecto depresor de la DFG ya comentado.

III. 3. 2. - ENSAYOS DE EXTRACCION CON O-CRESOL- CHCl_3 EN PRESENCIA DE DFG

A fin de seguir un estudio sistemático de las posibilidades que el empleo de DFG puede presentar al utilizar medios inmiscibles con el agua, se recurre a la mezcla o-cresol/ CHCl_3 , cuyo comportamiento ya se ha comentado, intentando conseguir datos experimentales que puedan indicar si la DFG puede actuar como contraión en la formación de pares iónicos y ver, también, si se puede evitar los problemas que trae consigo la utilización del o-cresol.

Se opera en condiciones análogas al caso estudiado anteriormente para a HMTA, salvo en lo que se refiere a la mina, pues la DFG se emplea dsuelta en la mezcla extractante considerada (0,1 g/4,5 ml).

De los ensayos cualitativos llevados a cabo a distintos valores de pH en las condiciones expuestas, sobre extractos orgánicos de los complejos preparados en presencia de DFG, se deduce que la extracción es posible y se produce, en principio, en mayor extensión que en el

caso de la HMTA.

Obtenidos los correspondientes espectros de absorción, a fin de comprobar cuantitativamente este comportamiento, se observan, tan to para el reactivo como para el complejo, máximos de absorción muy - intensos centrados a 580 nm, a valores de $\text{pH}_A > 7$, de ahí que no se - aprecien los máximos a 440 nm que suele presentar el NX, debido a la al calinidad de extrato acuoso.

Por otra parte, el espectro del complejo se revela a 580 nm, hipercrómico respecto al reactivo.

De acuerdo con las características propias del o-cresol y como consecuencia de las dificultades que acarrea su manejo, se opta por no seguir las experiencias en presencia de este disolvente, y recurrir a otros con características químicas análogas y constante dieléctrica del mismo orden de magnitud, como son los alcoholes alifáticos superiores.

III. 3.3. ENSAYOS DE EXTRACCION CON ALCOHOLES ALIFATICOS EN PRESENCIA DE DFG

Según lo expuesto en III. 3.2. se recurre al empleo de alcoholes alifáticos inmiscibles con el agua, que reportan menos inconvenien- tes desde el punto de vista de su utilización y hacen menos engorrosas - las experiencias.

De los ensayos cualitativos llevados a cabo a distintos valores de pH, en las condiciones ya expuestas en el capítulo anterior, siendo los disolventes ensayados:

- butanol
- Isobutanol
- alcohol isoamílico

se deduce que la extracción es posible y se produce en mayor extensión que los casos considerados anteriormente.

El reactivo, tomado como blanco, presenta un color amarillo-parduzco mientras que el complejo es de color azul-violeta cuando el pH de las fases acuosas resultantes de la extracción es mayor que 7.

A la vista de los resultados visuales cualitativos que presentan los extratos orgánicos del reactivo y complejos, se conviene en - realizar un estudio espectrofotométrico exhaustivo que será el objeto del capítulo IV de esta Memoria.

III.4. - EMPLEO DE CAMBIADORES IONICOS LIQUIDOS EN PROCESOS DE EXTRACCION

El proceso de intercambio iónico es un medio de conseguir separaciones analíticas con un alto rendimiento, que puede ser superior al de un proceso de extracción debido a la mayor facilidad de fraccionamiento de fases. Sin embargo, existe la posibilidad experimental de combinar el proceso de intercambio de iones con el de extracción si el cambiador de iones que se utiliza es un líquido inmiscible con el disolvente original en el que se encuentra la muestra a analizar.

Si ahora se atiende a la naturaleza química y propiedades de las sustancias que se utilizan como cambiadores líquidos de iones resulta que normalmente son aminas de alto peso molecular (representadas genéricamente por la sigla HMWA) y particularmente aminas secundarias, terciarias o sales de amonio cuaternario, aunque también se han utilizado mezclas de aminas primarias como es la conocida con el nombre de "Primeno" (69).

Algunos de estos cambiadores líquidos de iones actúan como cambiadores aniónicos, por lo cual deben estar los grupos amino correspondientes a la molécula de cambiador en forma básica, o salificados normalmente en forma de cloruro en el material surtido por las casas comerciales. Por consiguiente, es muy fácil proceder a un cambio de anión para preparar convenientemente la resina.

Se ha escogido como cambiador aniónico, la resina conocida como "Amberlita LA-2" (N-dodecil(trialquil) metil amina) (69), que se ha utilizado en su forma cloruro original, debido a que posee en forma -OH un carácter marcadamente básico, y al considerar que la presencia de Cl^- no debería afectar demasiado la marcha de las operaciones a la vista de los resultados encontrados en los estudios de interferencias llevadas a cabo (2, 5, Cap. III.3., de esta Memoria).

Las recomendaciones de los fabricantes y los datos de la bibliografía (69) acerca de su utilización práctica recomiendan, en principio, emplearla disuelta en queroseno o cualquier otra fracción de la destilación del petróleo. También se recomienda como disolventes el uso de xileno, benceno, tolueno, hidrocarburos alifáticos, alcoholes superiores y otros disolventes orgánicos.

III.4.1. - ENSAYOS CUALITATIVOS DE EXTRACCION EMPLEANDO UN CAMBIADOR ANIOTICO LIQUIDO

Según lo expuesto en III.4., se recurre al empleo de diversos disolventes insolubles en agua, en los que se ha disuelto convenientemente el cambiador aniónico "Amberlita LA-2".

Los ensayos cualitativos de extracción se han llevado par
tiendo de soluciones acuosas que contienen:

- Regulador de pH: 5 ml de solución $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$ de pH_R 6,5.
- Hg(II) : 0,5 ml de solución 10^{-3}M
- NX : 1,0 ml de solución 10^{-3}M

con posterior dilución en todos los casos a 25,0 ml con agua destilada, -
constituyendo la fase acuosa.

La Amberlita LA-2 se ha disuelto en el disolvente extrac
tante constituyendo una disolución en ese disolvente al 12,5 %, respecto
al volumen final.

La relación de distribución $R = V_{ac} / V_o$, donde (ac) se re
fiere a la fase orgánica y (o) a la acuosa es igual a la unidad en todas -
las experiencias.

Los diluyentes de la Amberlita LA-2 utilizados han sido:

- | | |
|---|--------------|
| - Alcohol <u>isoam</u> flico | - Benceno |
| - Acetato de amilo | - Tolueno |
| - Butanol | - Xileno |
| - <u>Isob</u> utanol | - Cloroformo |
| - Metil-isobutil cetona | |
| - Alcohol <u>isoam</u> flico- CHCl_3 | |

De las experiencias cualitativas efectuadas se deduce que
la extracción es posible en el caso de los disolventes: alcohol isoamflico,
butanol, isobutanol y cloroformo, siendo la extracción nula en los otros casos.

El extracto del reactivo, tomado como blanco, presenta un color amarillo parduzco, mientras que el complejo es de color violáceo, comportamiento éste análogo al que presentan los extratos orgánicos del complejo y reactivo en presencia de DFG.

A la vista de estos resultados cualitativos se seguirán experiencias cuya descripción cae fuera de los límites de esta Memoria.

IV. - ESTUDIO DE LA EXTRACCION DEL SISTEMA Hg(II)/NX EN ME-
DIOS ALCOHOLICOS PUROS Y MIXTOS

IV.1. INTRODUCCION: TRATAMIENTO GENERAL DE LOS EQUILIBRIOS DE EXTRACCION

En el capítulo III.3.3., se ha puesto de manifiesto mediante ensayos cualitativos efectuados a diferentes valores de pH, la posibilidad de extracción del complejo entre el ión Hg(II) y NX en presencia de DFG, en disolventes tales como alcohol isoamílico, alcohol butílico y alcohol isobutílico.

Debido al tratamiento que posteriormente se va a realizar de los aspectos más interesantes de la extracción líquido-líquido, se exponen a continuación los conceptos, leyes y equilibrios implicados en los procesos de cambio de disolvente, a fin de aplicarlos en cada sistema concreto de los que van a ser estudiados.

Ley de Distribución

Las extracciones se basan en la ley química general de reparto de Nernst, que establece que, en el equilibrio y a una temperatura determinada, un soluto se distribuye entre dos disolventes esencialmente inmiscibles, de tal forma que la relación de las concentraciones del soluto en las dos fases es constante.

Para un ión metálico dado M, presente como varias especies $M_1, M_2, M_3, \dots, M_i$ y repartidas entre dos fases, generalmente una acuosa (polar) y la otra orgánica (de carácter polar bajo)

la expresión matemática de la ley de reparto es:

$$D_M = \frac{[M_1]_o + [M_2]_o + \dots + [M_i]_o}{[M_1]_w + [M_2]_w + \dots + [M_i]_w} = \frac{[M]_o}{[M]_w} \quad (I)$$

donde

D_M es el denominado coeficiente de distribución y los subíndices (o) y (w) indican las fases orgánica y acuosa.

Para que la ley pueda tomarse en consideración se suponen las siguientes hipótesis:

- a) Que no se extraigan especies cargadas
- b) Que el ión metálico no forme otro complejo en la fase acuosa tal como especies hidroxó o poliméricas; caso de formarse habrá que tener en cuenta los coeficientes de de Schwarzenbach, análogos a los utilizados en complexometría.
- c) Que la estructura molecular sea la misma en ambas fases, salvo en lo que a participación del disolvente se refiere, como solvatante.
- d) Que no se produzcan reacciones químicas entre soluto y disolvente.
- e) Que MR_n y RH sean las únicas especies presentes en la fase orgánica; si RH es un ácido poliprótico, puede estar en cualquiera que sea la forma de las especies RH, siempre que una de ellas sea neutra, o bien, cuando forme compuestos de asociación iónica que puedan ser extraídas en la fase orgánica.

La expresión (I) no es rigurosa según la Termodinámica Química ya que en ella se utilizan concentraciones en lugar de actividades. Sin embargo, en soluciones diluidas, las actividades de las moléculas no cargadas son aproximadamente iguales a sus concentraciones molares.

Grado de extracción

Es de interés en Química Analítica conocer el rendimiento de la extracción, para lo cual se define el grado de extracción, E , o tanto por ciento de extracción, % E , como la relación entre la concentración de soluto existente en la fase orgánica, $[M]_o$, y la cantidad total de soluto presente inicialmente en la fase acuosa, T_M , cuando ambos se encuentran en equilibrio.

$$E = \frac{[M]_o}{[M]_T} = \frac{[M]_o}{[M]_o + [M]_w} \quad (II)$$

Si V_o y V_w son los volúmenes de la fase orgánica y acuosa después de la separación y c_o y c_i las masas de M presentes en la fase orgánica y inicialmente en fase acuosa:

$$D_M = \frac{[M]_o}{[M]_w} = \frac{[c_o/V_o]}{[c_i - c_o/V_w]} \quad (III)$$

de (II) y (III) se deduce que:

$$\% E = \frac{100 D_M}{D_M + R} = \frac{100}{1 + R/D_M} \quad (IV)$$

donde $R = V_w/V_o$ es la denominada relación de distribución.

La expresión (IV) también se puede expresar como:

$$D_M = \frac{\% E \times R}{100 - \% E} \quad (V)$$

y si $R = 1$

$$D_M = \frac{\% E}{100 - \% E} \quad (VI)$$

Sistemas de extracción

En la extracción de iones metálicos, puesto que poseen - en disolución acuosa carga eléctrica, es conveniente alterar de alguna - manera su naturaleza para poder aplicar la ley de distribución.

Las modificaciones que pueden realizarse para convertir a una especie iónica en otra que pueda ser extraída cuantitativamente en la fase orgánica son fundamentalmente:

- 1.- Formación de complejos de coordinación sencillos
- 2.- Complejos tipo quelato
- 3.- Compuestos de asociación iónica
- 4.- Complejos mixtos (quelato y asociación iónica)

Los complejos anteriores se forman debido a la existencia de ciertas moléculas orgánicas de agrupaciones atómicas tales que - son capaces de formar con los metales un doble tipo de enlace:

a) Por sustitución de "H" de los grupos ácidos en la molécula.

b) Por formación de enlaces covalentes coordinados por la presencia de dobles electrónicos en estos y en otros grupos de la propia molécula.

c) Por formación de compuestos de asociación iónica o pares iónicos.

Resulta así un conjunto eléctricamente neutro la mayor parte de las veces y es la sustitución ideal para la separación líquido-líquido.

Equilibrios de extracción líquido-líquido por formación de complejos.

Un agente quelatante, en general, puede representarse por la fórmula RH, por tratarse de ácidos débiles, que pueden originar complejos fácilmente extraíbles en algún disolvente. Las condiciones que regulan estos procesos son en general reacciones de equilibrio iónico.

En el esquema de la fig. 27 se indican los procesos y especies presentes en un sistema típico de extracción y al que se recurrirá posteriormente en virtud de los datos experimentales que se obtengan en cada caso particular.

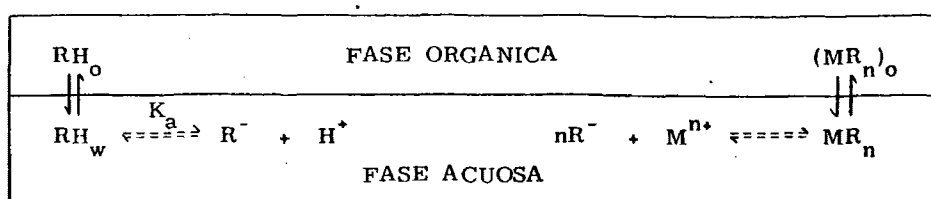


Fig. 27 Equilibrios de extracción

Para mayor simplicidad en lo que sucede se van a omitir las cargas de las especies que se consideran y se va a realizar un tratamiento indistinto para el reactivo quelatante, RH, y para el complejo extraído, MR_n .

a) Del reactivo quelatante

Debido al carácter de ácido débil de RH, el medio acuoso se cumplirá:

$$K_{\text{RH}} = \frac{[\text{R}^-][\text{H}^+]}{[\text{RH}]} \quad (\text{VII})$$

por otra parte

$$D_{\text{RH}} = \frac{\% E \times R}{100 - \% E} = \frac{[\text{RH}]_o}{[\text{RH}]_w} \quad (\text{VIII})$$

de las ecuaciones anteriores se deduce:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{RH}} \frac{[\text{RH}]_w}{[\text{R}^-]_w} = \frac{[\text{RH}]_o}{D_{\text{RH}} [\text{R}^-]_w} \quad (\text{IX})$$

cuando $\frac{[\text{RH}]_o}{[\text{R}^-]_w} = 1$, el pH se denomina de semiextracción y se representa por $\text{pH}_{1/2}$. De las expresiones (VII), (VIII) y (IX) se llega a:

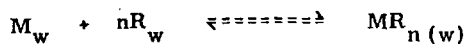
$$\text{pH}_{1/2} = \text{p}K_{\text{RH}} - \text{p}D_{\text{RH}} \quad (\text{X})$$

De la expresión (X) se deduce que por encima de $pH_{1/2}$, RH existe predominantemente como R^- en la fase acuosa, mientras que por debajo de este valor de pH existe como RH en la fase orgánica.

Por otra parte si se conoce D_{RH} y el valor de $pH_{1/2}$ se puede conocer el pK_{RH} del agente complejante.

b) Del complejo formado

El caso más sencillo es aquel en que el ión metálico M reacciona con el ligando R, de acuerdo con:



La especie MR_n es la que se distribuye entre las dos fases, pudiéndose establecer las ecuaciones:

$$K_f = \frac{[MR_n]_w}{[M]_w [R]_w^n} \quad (XI)$$

$$D_{MR_n} = \frac{[MR_n]_o}{[MR_n]_w} \quad (XII)$$

multiplicando miembro a miembro (XI) y (XII) resulta:

$$D_{MR_n} \cdot K_f = \frac{[MR_n]_o}{[M]_w [R]_w^n} = E_{MR_n} \quad (XIII)$$

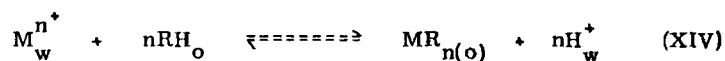
En la expresión (XIII) E_{MR_n} es la denominada "constante de extracción"

y su valor es igual a:

$$E_{MR_n} = D_{MR_n} \cdot K_f$$

es decir, al producto de la constante de formación del complejo y el coe
ficiente de distribución del mismo.

E_{MR_n} es válida a cualquier acidez, aunque por otra par
te, en la bibliografía la influencia de la acidez se expresa a menudo, me
diante la ecuación química



en la que interviene la concentración de iones hidrógeno y es denominada
"constante de extracción ácida", $E_{MR_n}^{ácida}$, tomando la forma:

$$E_{MR_n}^{ácida} = \frac{[MR_n]_o [H^+]_w^n}{[M^{n+}]_w [RH]_o^n} \quad (XV)$$

A partir de las ecuaciones (IX), (XIII) y (XV) se puede de
ducir que:

$$\log E_{MR_n}^{ácida} = \log E_{MR_n} - npH_{1/2} \quad (XVI)$$

Coeficiente de distribución total

Cuando se realiza la extracción de un ión metálico intere
sa la distribución de la cantidad total de metal presente entre las dos fa
ses, cualquiera que sea su forma. De ahí que se defina el coeficiente de

distribución total como:

$$D_M = \frac{[M]_o}{[M]_w} \quad (I)$$

M_o : es la concentración total de M en la fase orgánica.

M_w : es la concentración total de M en la fase acuosa.

Si se supone que todo el metal se encuentra en la fase orgánica como complejo sin disociar, mientras que en la acuosa está bajo la forma de ión:

$$D_M = \frac{[MR_n]_o}{[M]_w} = E_{MR_n} \cdot [R]^n \quad (XVII)$$

Este caso es poco frecuente y puede considerarse como un caso particular del comportamiento general en el que, en la fase acuosa, existe el equilibrio donde el metal está en parte complejoado y en parte libre; en este caso :

$$D_M = \frac{[MR_n]_o}{[M]_w + [MR_n]_w} \quad (XVIII)$$

teniendo en cuenta las expresiones (XII), (XI), (VII) y (VIII) se obtiene:

$$D_M = \frac{D_{MR_n}}{1 + \frac{[H^+]^n \times D_{RH}^n}{K_f \times K_{RH}^n \times [RH]_o^n}} = \frac{D_{MR_n}}{1 + \Theta} \quad (XIX)$$

$$\text{Siendo } \Theta = \frac{[H^+]^n D_{RH}^n}{K_f K_{RH}^n [RH]_o^n}$$

Si $\Theta \gg 1$, la expresión (XIX) toma la forma:

$$D_M = \frac{D_{MR_n} \times K_f \times K_{RH}^n \times [RH]_o^n}{D_{RH}^n [H^+]^n} \quad (XX)$$

En la zona en que se cumple esta condición y de la ecuación (XX) se deduce que :

a) D_M es independiente de la concentración de ión metálico que se extrae, por lo que el método se puede utilizar tanto en macro como microescala.

b) D_M depende de RH_o , de manera que para cada sistema concreto si RH_o aumenta D_M aumenta correlativamente y la extracción se mejora (efecto del exceso de reactivo).

c) Que D_M es función del pH de la fase acuosa, cuyo significado se discute a continuación:

Influencia del pH en la extracción de quelatos metálicos

De la expresión (XX) se deduce fácilmente como afecta el pH a los equilibrios de extracción. Si el pH aumenta D_M también lo hace favoreciéndose la extracción y viceversa.

Si en la expresión (XX) se toman logaritmos:

$$\log D_M = \log D_{MR_n} + \log K_f + n \log K_{RH} + n \log RH_o + npH - \log D_{RH}$$

$$\log D_M = \eta + npH \quad (XXI)$$

$$\text{donde } \eta = \log D_{MR_n} + \log K_f + n \log K_{RH} + n \log RH_o - \log D_{RH}$$

de (XXI) se deduce que el $\log D_M$ es función lineal del pH, siendo la carga de la especie compleja la constante de proporcionalidad o la pendiente de las diferentes rectas que pueden obtenerse en la representación :

$$\log D_M = f(pH).$$

Si se supone que la extracción ha tenido lugar en un 50 %, lo cual implica que $D_M = 1$ ($\log D_M = 0$), el valor de pH correspondiente recibe también el nombre de pH de semiextracción y se representa por $pH_{1/2}$, siendo este un valor característico de cada sistema.

De la expresión (XXI) e introduciendo el concepto de $pH_{1/2}$ resulta:

$$0 = npH_{1/2} + \eta \implies \eta = -npH_{1/2}$$

sustituyendo este valor en la expresión (XXI) resulta:

$$\log D_M = n(pH - pH_{1/2}) \quad (XXII)$$

expresión que establece la relación entre el logaritmo del coeficiente de distribución y el pH y el $pH_{1/2}$.

La ecuación (XXII) permite conocer si es o no posible la separación de dos iones a un determinado valor de pH, o a que valor de pH debe llevarse un sistema para que sea posible esta separación.

En todas las experiencias que se exponen a continuación, se ha supuesto una relación de extracción:

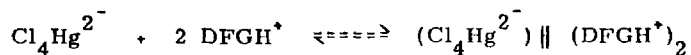
$$R = V_{ac} / V_o = 1$$

mientras no se indique lo contrario.

IV.2. - EXTRACCION DEL SISTEMA Hg(II)/NX EN PRESENCIA DE DFG CON ALCOHOLES ALIFATICOS

Siguiendo el esquema de trabajo propuesto en la fig. 2 y de acuerdo con lo expuesto en los capítulos III.3 y III.3.3, se procede a estudiar el comportamiento del sistema Hg(II)/NX, en presencia de DFG como agente sinérgico de extracción en alcoholes alifáticos.

El primer problema práctico que hay que solventar es el planteado por la utilización de la DFG. Se descarta el uso de su clorhidrato por asegurar éste una concentración alta de Cl^- en el medio de disolución original del complejo Hg(II)/NX, con lo que se podría favorecer la extracción del complejo $\text{Cl}_4\text{Hg}^{2-}$ en forma de par iónico con el ión DFGH^+ según:



o bien la extracción del compuesto Cl_2Hg , en presencia del segundo disolvente (70).

Por otra parte, debido a que no es posible utilizar la DFG en concentraciones elevadas, como consecuencia de su escasa solubilidad en agua, hay que decidir cual va a ser el medio de soporte de esta sustancia para que intervenga en la reacción de complejación en la forma que interesa.

En principio, hay dos posibilidades: 1^a) que la DFG vaya

disuelta en el componente menos hidrofílico de los que constituyen los dos medios de disolución, o 2^a) que la DFG se añada en una concentración aproximada, y por supuesto entre suficientemente alta, para que se produzca su distribución entre ambas fases y actúe, principalmente en forma dinámica como agente sinérgico o inductor del fenómeno de extracción.

Por supuesto en el primer caso, lo primero que hay que establecer será si la DFG puede interaccionar con los disolventes que se van a considerar para saber si deben esperarse consecuencias negativas para la extracción que se desea. Los resultados, por supuesto, pueden resultar indicativos de lo que se puede esperar que suceda si se procede a seguir el segundo tipo de operación y, en cualquier caso, el estudio se debe plantear sobre una experiencia de tipo cinético con carácter de investigación sobre la influencia del tiempo y de la exposición a la luz solar.

En este sentido, se lleva a cabo un estudio de la influencia del tiempo y de la luz, conociendo previamente los espectros de absorción de la disolución de DFG en los disolventes consignados en III.3.3.

Procedimiento:

Para preparar las disoluciones a partir de las cuales se van a obtener los espectros de absorción y, posteriormente, llevar a cabo el estudio de la influencia del tiempo, se disuelven 0,1 g de DFG en 4,5 ml de los disolventes

considerados, con lo que se obtiene una solución al 2,2 % - (peso/volumen). Para el estudio de la influencia del tiempo se miden las absorbancias de cada una de las soluciones resultantes a 590 nm, frente al disolvente como blanco espectrofotométrico. En todos los casos se utilizan cubetas de 1 cm de paso óptico provistas de tapón esmerilado.

Los espectros de absorción se obtienen en la forma convencional.

El espectro de absorción de la DFG representado en la fig. 29, no revela ninguna banda intensa en la región del visible. A longitudes de onda inferiores a 400 nm la absorbancia se incrementa considerablemente para originar probablemente una banda intensa en el ultravioleta.

Del estudio de la influencia del tiempo llevado a cabo por medida de la absorbancia de las disoluciones de DFG a 590 nm (longitud de onda elegida de acuerdo con los datos cualitativos expuestos en III.3.3), se observa que la DFG, en los medios considerados en III.3.3. así como en la mezcla alcohol isoamílico-CHCl₃, experimenta un aumento lineal a medida que lo hace el tiempo, evaluable en un incremento de absorbancia por hora igual a 0.0025 (al menos durante las 7 primeras horas estudiadas). Este valor implica que se pueden realizar medidas experimentales al menos durante las cuatro primeras horas después de haber disuelto la DFG, no resultando viable este procedimiento si se quieren utilizar estas disoluciones durante largos períodos de tiempo.

En resumen, se opta por disolver la cantidad conveniente de DFG en el disolvente adecuado, siendo su período de utilización posterior no superior a 4 horas, o bien realizar su disolución en el momento de iniciar las experiencias, según convenga de acuerdo con el desarrollo de las mismas.

Similares resultados se obtienen tanto en presencia como en ausencia de luz.

IV.2.1. - ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS CONDICIONES FISICAS DE SEPARACION

Es sabido que un proceso completo de extracción lleva consigo una serie de operaciones físicas previas a la obtención de la fase orgánica o acuosa resultantes, para lo cual es necesario un tiempo de agitación óptimo para llegar al equilibrio, y una separación de fases.

Si el primer disolvente (generalmente agua) es soluble en alguna medida en el segundo disolvente, puede hacerse incluso necesario introducir una operación de secado, que puede ser verificada mediante el empleo de agentes desecantes, que dependerán de cada sistema concreto. Otra razón para su empleo sería la posibilidad de formación de emulsiones en el seno de la fase orgánica.

En cuanto a la agitación, puede llevarse a cabo mediante dispositivos mecánicos, bien manualmente, utilizando embudos de decan-

tación convencionales, o tubos de ensayo convencionalmente cerrados.

Para la separación de fases existen métodos basados en procesos de decantación, filtración y centrifugación. La decantación supone una serie de inconvenientes de tipo práctico, entre otros, separación de fases lenta, empleo obligatorio de embudos de decantación, etc.; la filtración puede ser llevada a cabo en algunos casos, sobre todo si existe fase sólida si bien se corre el riesgo de posibles adsorciones de materia colorante en el material filtrante, lentitud, pérdidas de disolvente, etc.; por último la centrifugación implica altas velocidades de separación de fases, buena reproductibilidad, ahorro de tiempo, aunque obliga a trabajar con volúmenes pequeños. Así y todo este método es valido recurriéndose a él con frecuencia.

En estas experiencias se recurre a agitación manual, utilizando tubos de ensayo provistos con tapón de rosca.

Para la separación de las fases se utiliza la centrifugación, haciendo uso de centrifugas que operan hasta 5.000 rpm. Una vez separadas las fases se separa la fase orgánica y/o la acuosa mediante pipetas Pasteur.

En este sentido se ha estudiado el efecto de la agitación en los sistemas NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG a fin de poder evaluar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de extracción.

Procedimiento:

Se agitan durante períodos de tiempo variable comprendidos entre 30 seg. y 4 min., soluciones que contienen inicialmente:

Fase orgánica: Composición igual a la establecida en IV.2.

Fase acuosa: 1,0 ml de $\text{NX } 10^{-3}\text{M}$; 0,5 ml de $\text{Hg(II) } 10^{-3}\text{M}$ y 5,0 ml de solución reguladora $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$ de $\text{pH}_R = 7,0$ con posterior dilución de todas las muestras hasta 25 ml con agua destilada. Las medidas experimentales se realizan a 590 nm, utilizando para ello cubetas de 1 cm de paso óptico provistas de tapón esmerilado, siendo el blanco espectrofotométrico, aire.

En la fig. 28 se ha representado la absorbancia a 590 nm de extractos de alcohol isoamílico, como ejemplo representativo de los utilizados, que contienen NX y complejo frente al tiempo de agitación (t_{ag}), en la que se observa que a partir de 30 seg - 1 min. la absorbancia se mantiene constante tanto para el reactivo como para el complejo extraído; esto implica que bastan 30 seg. - 1 min. de agitación manual para llegar al equilibrio de extracción.

Entre los agentes desecantes compatibles para sistemas de este tipo recomendados por la bibliografía (71, 72): anhídrido fosfórico, SO_4Ca granulado; sales neutras anhidras (SO_4Na_2 , Cl_2Ca , SO_4Mg , SO_4Ca , etc.,) se llega a la conclusión de que el SO_4Na_2 y el SO_4Mg anhidros conducen a una buena reproductibilidad de las experiencias efectuadas.

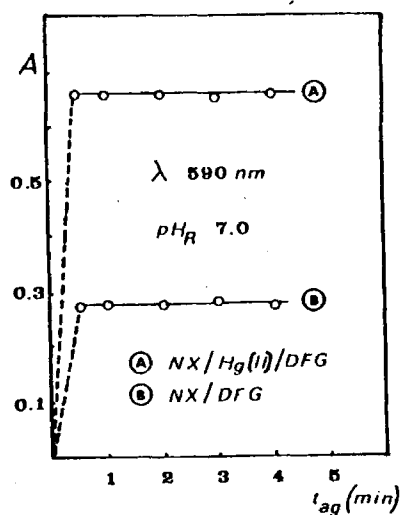
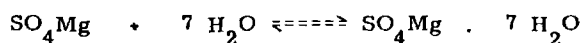
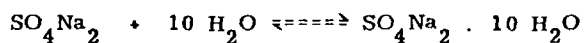


Fig. 28. Influencia de la agitación

Mediante la utilización de estas sustancias se asegura la insolubilización en la fase orgánica del agente desecante por formación de los correspondientes hidratos



no afectándose además la estabilidad de los alcoholes empleados. De la formulación de los correspondientes hidratos formados a partir de los agentes desecantes seleccionados, se elige definitivamente el SO_4Na_2 ya

que engloba en su hidrato más moléculas de agua que el SO_4Mg .

Es de suponer que, debido a las pequenísimas cantidades de agua disueltas en los alcoholes, el uso de SO_4Na_2 no intervenga en procesos de retroextracción ya comentados en el capítulo 1.2.

IV.2.2. - INFLUENCIA DEL pH EN LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y EN LA EXTRACCIÓN DEL SISTEMA NX/DFG

A fin de poder estimar el comportamiento del sistema NX/DFG respecto a la acidez del medio, se ha llevado a cabo un estudio de la influencia del pH_e en los espectros de absorción del NX en presencia de DFG, en extractos de los alcoholes considerados en III.3.3.

Procedimiento:

Se obtienen los espectros de absorción del sistema NX/DFG, en los disolventes considerados, en la región del visible, de acuerdo con lo expuesto en IV.2.1., a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: composición igual a la utilizada en IV.2.
- b) Fase acuosa : 1,0 ml de $\text{NX } 10^{-3}\text{M}$; 5,0 ml de regulador $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$ de pH_R variable, con posterior dilución de todas las muestras a 25,0 ml con agua destilada. En todos los casos se utilizan cubetas de 1 cm de paso óptico provistas de tapón esmerilado, utilizando como blanco espectrofotométrico aire.

De las experiencias efectuadas, se muestran en la fig. 29 los espectros de absorción del sistema NX/DFG a diferentes valores de pH_e (pH de extracción), medido sobre la solución acuosa final resultante de la extracción previa separación de fases, para el caso del alcohol iso amílico considerado como ejemplo representativo del comportamiento de los estudiados.

En estos espectros se observan dos máximos de absorción centrados a 465 y 590 nm.

Respecto al máximo de absorción correspondiente a 590 nm se advierte un efecto hipocrómico a medida que aumenta el pH_e llegando a desaparecer a valores de pH_e próximos a 10 (no representado en la figura). Asimismo se observa un desplazamiento hipocrómico de esta banda a medida que aumenta el pH.

A 465 nm, se advierte también un efecto hipocrómico a medida que aumenta el pH_e , que llega incluso a desaparecer a valores de pH_e próximos a 9, valor para el que solo se observa el espectro de la DFG.

En estos espectros no se advierte la existencia de puntos isobésticos definidos en el intervalo de longitudes de onda estudiadas para los valores de pH en que el NX actúa como complejante, aunque no se descarta la posibilidad de que estos puntos puedan aparecer en el ultravioleta. Esta situación es, por otra parte, previsible ya que la concentración analítica inicial al repartirse entre la fase acuosa y orgánica no

se mantiene constante en ninguna de ellas a cada valor de pH como consecuencia de la variación en el rendimiento de la extracción, de ahí que los posibles puntos isobésticos sean inadvertibles.

De la fig. 29, se puede deducir también que en la extracción del NX en los alcoholes considerados participan fundamentalmente al menos dos especies iónicas; de una parte la especie $\text{NXH}_2^4^-$ responsable del máximo a 590 nm, que es la que predomina en el intervalo de pH_e 7,3 - 9,0 y de otra parte la especie NXH_3^{3-} y las conjugadas más ácidas responsables de la banda a 465 nm y que predomina a valores de pH ácidos. Estas suposiciones vienen apoyadas por los hechos experimentales expuestos en los capítulos II.1.7. y III.3.1. acerca del comportamiento de los sistemas NX/Alcohol-agua y NX/DFG en medio acuoso.

En la fig. 30 se ha representado la variación de la absorbancia a 590 nm con el pH_e , para los alcoholes considerados. En ella se puede observar que la extracción del NX en presencia de DFG comienza a valores de pH_e próximos a 10 para continuar hasta valores de pH_e próximos a 8 en forma de la especie $\text{NXH}_2^4^-$ en que la absorbancia disminuye por ser la especie NXH_3^{3-} y conjugadas más ácidas las que predominan a valores de pH más ácidos y por tanto las que se extraen en presencia de DFG.

Por otra parte si se recurre al diagrama log. $c_i = f(\text{pH})$ correspondiente al sistema DFGH^+/DFG expuesto en la fig. 31 y consi-

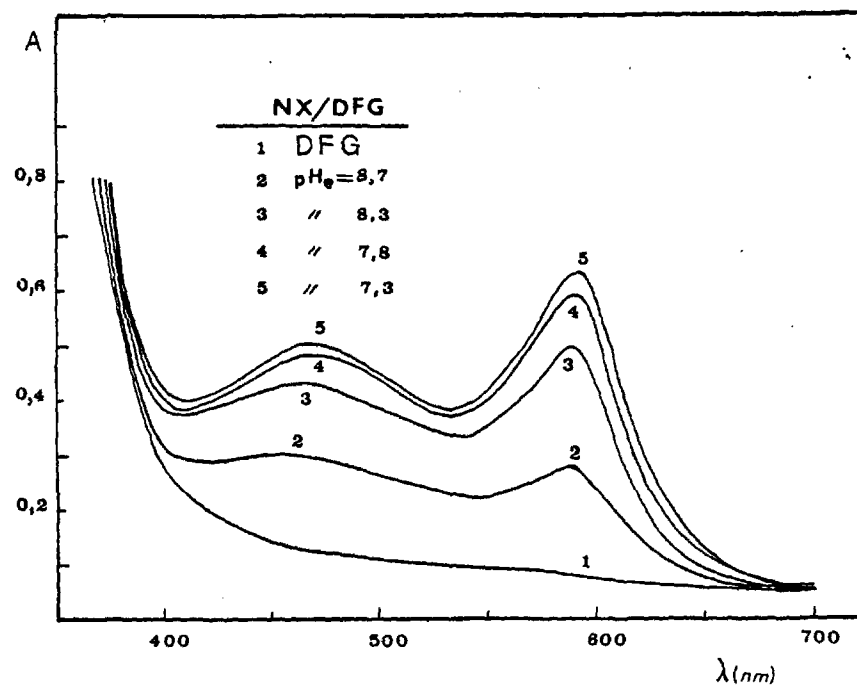


Fig. 29. Espectros de absorción del sistema NX/DFG en alcohol isoamílico

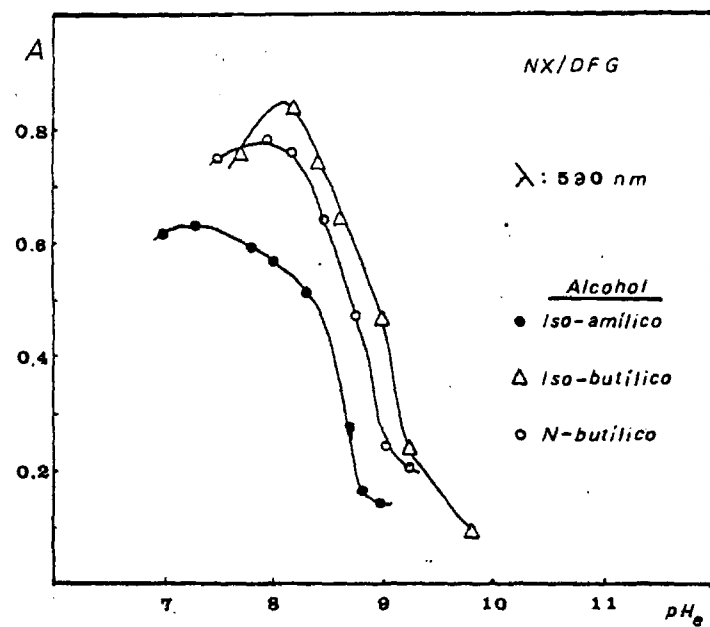


Fig. 30. Influencia del pH_e en el sistema NX/DFG.

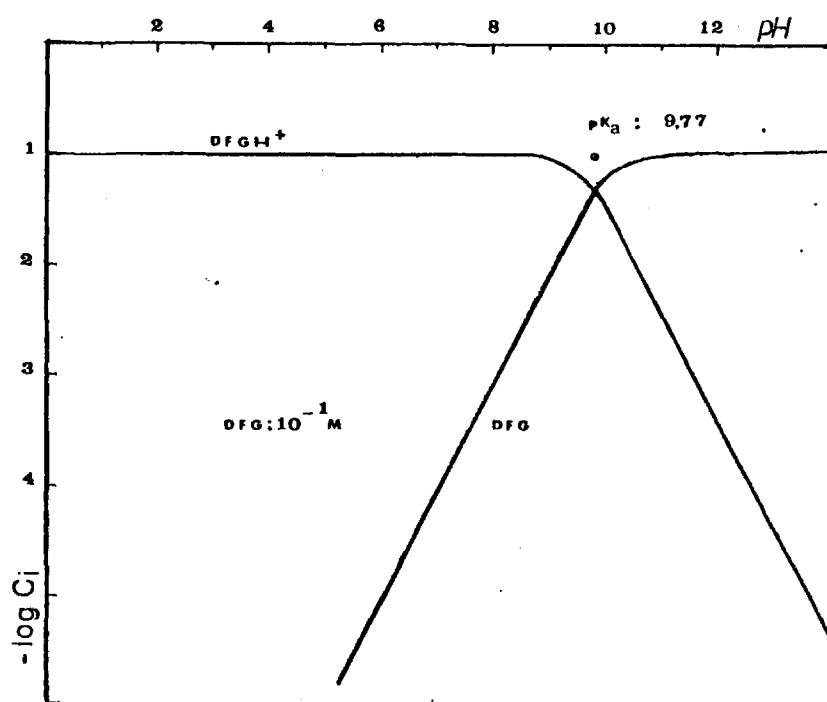
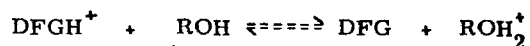
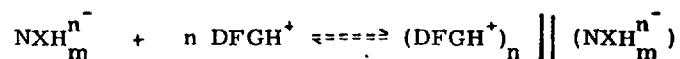


Fig. 31. Diagrama $\log c_i = f(\text{pH})$ del sistema DFGH^+/DFG

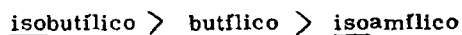
derando la naturaleza aniónica del NX, el comportamiento del NX desde el punto de vista de la extracción es lógico, ya que la especie $DFGH^+$ por tratarse de un electrolito "cargado" no tiene asociación iónica en el equilibrio ácido-base



con el disolvente extractante y por tanto el pK_a de la DFG no es afectada por la constante dieléctrica del mismo, siendo predominante la especie $DFGH^+$, a partir de valores de pH inferiores a su pK_a , y ser capaz de formar un compuesto de asociación iónica con la especie iónica predominante del NX a esos valores de pH según la ecuación química:



También de la fig. 30 se puede deducir cualitativamente que, al mismo pH_e y si no se tiene en cuenta el rendimiento de la extracción, los valores de las absorptividades molares en los alcoholes considerados siguen la secuencia:



pudiéndose ser interpretado este hecho como resultado de la diferente solubilidad de los alcoholes considerados en agua, ya que siguen una secuencia análoga.

IV.2.3. - INFLUENCIA DEL pH EN LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y
EN LA EXTRACCIÓN DEL SISTEMA Hg(II)/NX/DFG

A fin de poder estimar el comportamiento del sistema - Hg(II)/NX/DFG con la acidez del medio, se ha llevado a cabo un estudio espectrofotométrico de la influencia del pH_e en los espectros de absorción del complejo Hg(II)/NX en presencia de DFG, en extractos de los alcoholes considerados en III.3.3.

Procedimiento:

Se obtienen los espectros de absorción del sistema Hg(II)/NX/DFG, en los disolventes considerados, en la región del visible, de acuerdo con lo expuesto en IV.2.1., a partir de soluciones que contienen inicialmente.

a) Fase orgánica: Composición igual a IV.2.

b) Fase acuosa: 0,5 ml de Hg(II) 10^{-3} M; 1,0 ml de NX 10^{-3} M y 5,0 ml de regulador $CaH_2PO_4HNa_2$ de pH_R variable, con posterior dilución de todas las muestras a 25,0 ml con agua destilada. En todos los casos se utilizan cubetas de 1 cm de paso óptico provistas de tapón esmerilado, utilizando como blanco espectrofotométrico aire.

De las experiencias efectuados, se muestran en la fig.32 los espectros de absorción del complejo Hg(II)/NX/DFG a diferentes valores de pH_e , para el caso del alcohol isoamílico como ejemplo representativo del comportamiento de los estudiados.

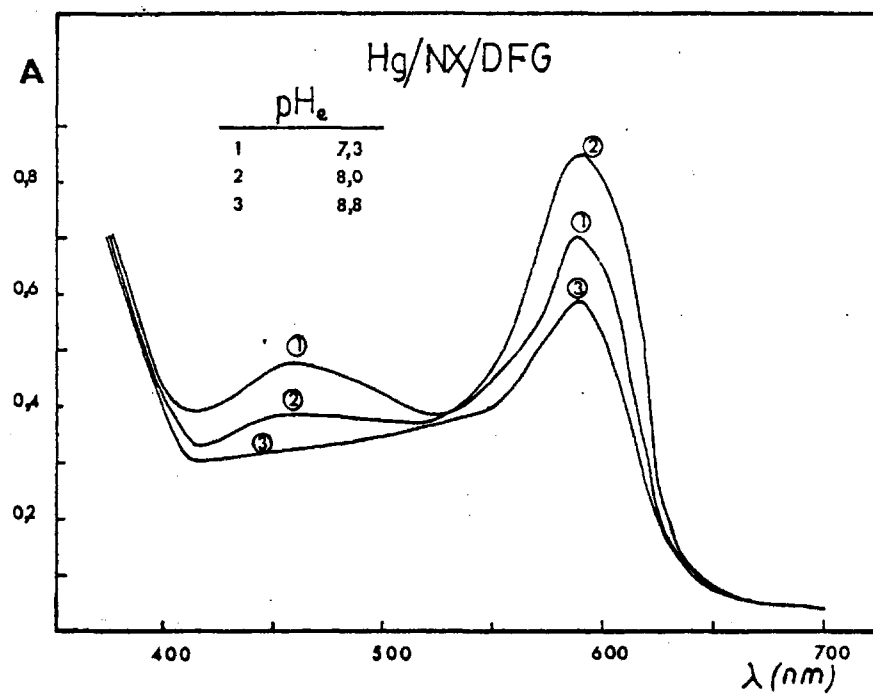


Fig. 32. Espectros de absorción del sistema Hg(II)/NX/DFG en alcohol isoamflico.

En estos espectros se observan dos máximos de absorción centrados a 465 y 590 nm, así como un punto de corte a 525 nm.

Respecto a la banda con máximo a 465 nm, se observa un efecto hipocrómico a medida que aumenta el pH_e , llegando a desaparecer a valores de pH próximos a 9.

A 590 nm, se observa también un ligero desplazamiento batocrómico a medida que aumenta el pH_e . Igualmente se observa un claro efecto hipercrómico cuando aumenta el pH desde valores de pH_e ácidos hasta un valor de pH_e próximo a 8 en que este efecto pasa a ser hipocrómico como puede verse en la fig. 32.

Respecto al punto de corte de estos espectros a 525 nm, no se puede concluir que sea un punto isobéstico, debido al diferente rendimiento en la extracción del complejo con el pH, es decir, las consideraciones a este respecto expuesta en IV.2.3. para el caso del NX son igualmente válidas en este caso.

De la fig. 32, también se puede deducir que en la extracción del ión Hg(II) por formación de complejos con el NX en presencia de DFG, fundamentalmente participan dos especies; de una parte la especie NXH_2^{4-} responsable de la banda a 590 nm, que es la que predomina en el intervalo de pH_e 8 - 10 y de otra la especie NXH_3^{3-} y conjugadas más ácidas responsables de la banda a 465 nm que predominan a valores de pH ácidos.

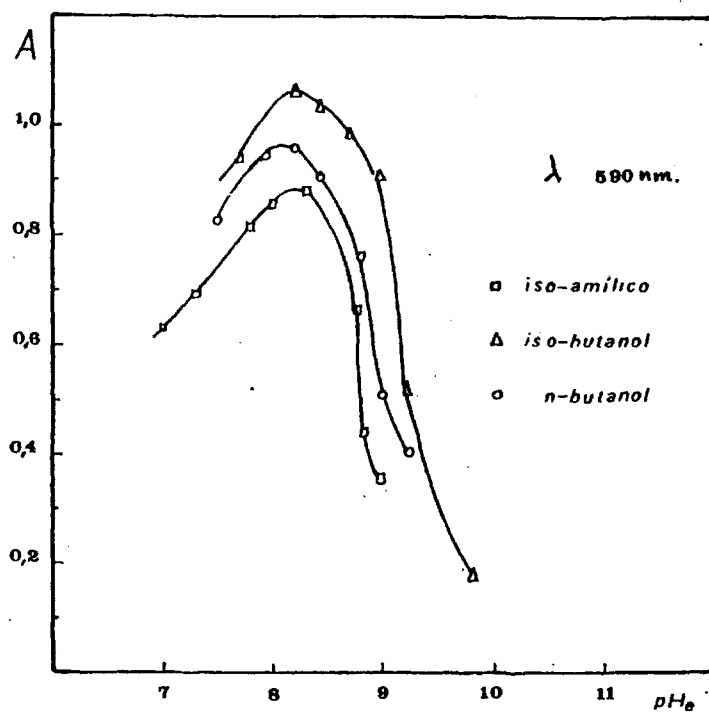


Fig. 33. Influencia del pH_e en el sistema $Hg(II)/NX/DFG$.

En la fig. 33 se ha representado la variación de la absorbancia del sistema Hg(II)/NX/DFG a 590 nm con el pH_e para los alcoholes considerados. En ella se puede observar que la extracción del sistema Hg(II)/NX en presencia de DFG comienza a valores de pH_e próximos a 10 en que el NX estaría en forma de la especie NXH_2^{4-} , hasta pH_e próximo a 8 en que la absorbancia disminuye por ser la especie NXH_3^{3-} y conjugadas más ácidas - las que predominan a valores de pH más ácidos y por tanto la que se extrae en presencia de Hg(II) y DFG.

Análogamente a lo expuesto en IV.2.2. para el NX acerca - de la variación del pK_a de la DFG con la constante dieléctrica del medio y - si se recurre al diagrama representado en la fig. 31 y considerando la naturaleza aniónica del complejo Hg(II)/NX, es lógico el comportamiento de este sistema desde el punto de vista de la extracción ya que a valores de pH_e pK_a la de la DFG la especie $DFGH^-$ es la que predomina, siendo capaz de - formar un compuesto de asociación iónica con el complejo aniónico Hg(II)/NX. No hay que olvidar que la especie básica de la DFG en equilibrio con el catión $DFGH^+$, debido a que posee pares de electrones sin compartir y a que su concentración es minoritaria respecto a la especie $DFGH^-$, es suficiente sinembargo para formar un complejo ternario, debido a que la DFG se utiliza en - concentraciones elevadas, si bien este extremo se pondrá de manifiesto cuando se estudie la estequiometría del complejo extraído en la fase orgánica, así como del estudio comparativo de los espectros de absorción del reactivo y - complejo. También se recurrirá si procede, a un estudio comparativo del - efecto de compuestos aminados en el sistema Hg(II) / NX y -

otros análogos.

IV.2.4. - ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN
DEL SISTEMA NX/DFG Y Hg(II)/NX/DFG A pH_e CONSTANTE

Se lleva a cabo un estudio comparativo de los espectros de absorción de los sistemas NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG en los extractos alcohólicos considerados manteniendo constante el pH_e .

Procedimiento:

Se obtienen los espectros de absorción del sistema NX/DFG y Hg(II)NX/DFG en los disolventes considerados - manteniendo constante el $pH_R = 6$. Tanto la fase orgánica como acuosa tienen igual composición a IV.2.; IV.2.2 y IV.2.3. respectivamente, siguiéndose un procedimiento análogo en la obtención de los espectros de absorción.

En la figura 34 se muestran los espectros de absorción del sistema NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG a $pH_e = 8,3$, así como el espectro de diferencia en las condiciones expuestas anteriormente para el caso del alcohol isoamílico como ejemplo representativo del comportamiento de los estudiados.

En estos espectros se observan dos máximos de absorción centrados a 465 y 590 nm tanto para el sistema NX/DFG como para el sistema NX/DFG como para el Hg(II)/NX/DFG.

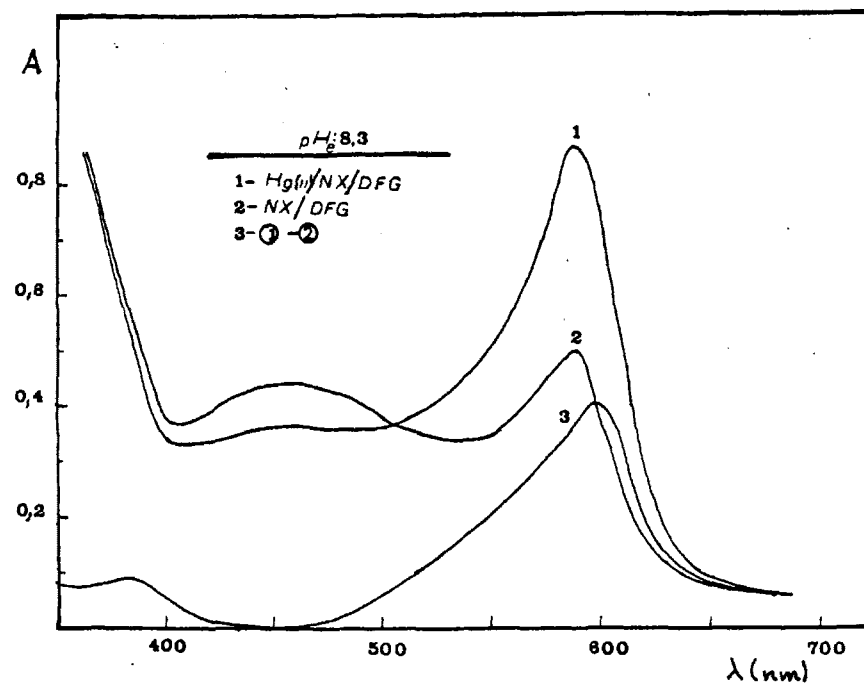


Fig. 34. Espectros de absorción del sistema NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG en alcohol isoamílico a $pH_e = 8,3$

Respecto al máximo de absorción a 465 nm al sistema - Hg(II)/NX/DFG resulta ser hipocrómico respecto al NX/DFG siendo este por tanto hipercrómico respecto al complejo.

A 590 nm, el sistema Hg(II)/NX/DFG resulta hipercrómico respecto al NX/DFG, siendo éste por tanto hipocrómico respecto al complejo.

También a 590 nm se observa un ligero desplazamiento batocrómico del complejo respecto al reactivo.

En la fig. 34 también se puede apreciar la existencia de un punto isobéstico y no un punto de corte a 505 nm ya que en este caso tanto el reactivo como el complejo están sometidos a las mismas condiciones experimentales: composición, pH, etc.

Del espectro de diferencia se puede deducir que la λ analítica está localizada a 590 nm, por ser la de máxima sensibilidad espectrofotométrica, que será utilizada en posteriores experiencias.

Del estudio comparativo seguido se puede deducir que el complejo, al ser hipocrómico respecto al reactivo a 465 nm, debe haber consumido algún H^+ de su molécula o bien debe de haberse trasladado a alguna parte de ella para formar posteriormente el complejo. Este hecho servirá junto con otras experiencias para elucidar posteriormente un mecanismo de reacción.

IV.2.5. - INFLUENCIA DEL pH EN LA FORMACION DEL COMPLEJO
Hg(II)/NX/DFG EN LOS MEDIOS ALCOHOLICOS CON-
SIDERADOS

Una vez puesto de manifiesto la existencia de un complejo Hg(II)/NX/DFG, se procede al estudio del efecto del pH_e en la formación del mismo, a fin de establecer el pH_e de formación óptimo y su selección para posteriores experiencias, de manera que a ese pH_e exista - máxima diferencia de absorbancia a la λ elegida, entre el reactivo y el complejo mercúrico, es decir, en condiciones de máxima sensibilidad es pectrofotométrica.

Procedimiento:

Se miden a 590 nm las absorbancias producidas por extractos de complejo en los disolventes considerados en III.3.3, a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a IV.2.
- b) Fase acuosa: 0,5 ml de Hg(II) 10^{-3} M; 1,0 ml de NX 10^{-3} M y 5,0 ml de solución reguladora de pH_R variable, con posterior dilución a 25,0 ml con agua destilada. En todas las experiencias se utilizan cubetas de 1 cm de paso óptimo provistas de tapón esmerilado, utilizando como - blanco espectrofotométrico el reactivo preparado en las mismas condiciones que las disoluciones de complejo

En la fig. 35 a, b y c, se representa la variación de ab
sorbancia, a 590 nm, de extractos del complejo mercúrico en los alcoho

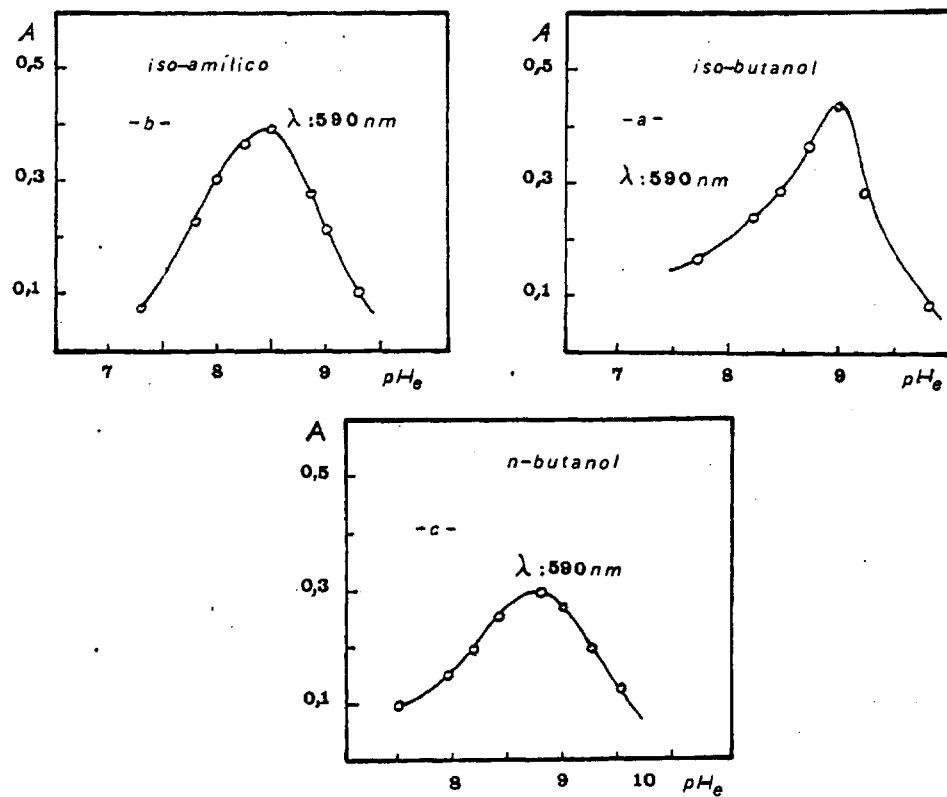


Fig. 35. Influencia del pH_e en la formación del complejo Hg(II)/NX/DFG

les: isobutílico, isoamílico y butílico respectivamente. En ella se observa que para los tres casos considerados el hábito de las curvas obtenidas es muy similar, teniendo lugar la formación del complejo a valores de pH_e próximos a 7,0 para destruirse posteriormente a valores de pH_e próximos a 10. En estas curvas se advierte que el pH_e óptimo de formación es variable para cada caso considerado.

En la tabla XVI se exponen los pH_e de formación óptimos del complejo mercúrico en los disolventes considerados, así como el valor de su constante dieléctrica.

TABLA XVI

Valores del pH_e óptimo de formación

| Disolvente | ϵ | pH_e (óptimo) |
|----------------------------|------------|------------------------|
| Alcohol <u>isoamílico</u> | 14,70 | 8,5 |
| Alcohol <u>isobutílico</u> | 16,56 | 9,0 |
| Alcohol n-butílico | 17,51 | 8,8 |

Del comportamiento con el pH_e del complejo en los disolventes estudiados se sigue que la reacción de formación de complejos es selectiva con el pH, dependiendo ésta de la naturaleza del alcohol, pudiéndose establecer que el pH_e óptimo espectrofotométrico es típico de cada alcohol como se puede observar en la tabla XVI.

IV.3. - ESTUDIOS CINETICOS

IV.3.1. - INFLUENCIA DEL TIEMPO

Se ha llevado a cabo un estudio espectrofotométrico de la influencia del tiempo en los espectros de absorción del sistema NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG en extractos alcohólicos considerados en III.3.3.

Procedimiento:

Se obtienen los espectros de absorción en la región del visible del sistema NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG en los disolventes considerados, a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la utilizada en IV.2.
- b) Fase acuosa: 0,5 ml de Hg(II) 10^{-3} M; 1,0 ml de NX 10^{-3} M y 5,0 ml del regulador CitH- PO_4HNa_2 de $\text{pH}_R = 7,0$, con posterior dilución a 25,0 ml con agua destilada en todas las muestras. En todos los casos los extractos alcohólicos se han protegido de la luz solar, utilizando en la obtención de dichos espectros cubetas de 1 cm de paso óptico provistas de tapón esmerilado y considerando al aire como blanco espectrofotométrico. Se considera como tiempo cero ($t = 0$) al inmediato después de obtener los extractos alcohólicos.

De los espectros de absorción obtenidos en los alcoholes considerados según el procedimiento expuesto se observa:

a) Que el sistema NX/DFG, mantiene constante los valores de la absorbancia a 465 y 590 nm, al menos durante los 100 primeros minutos, considerados desde un punto de vista práctico, no observándose variaciones significativas por efecto de la temperatura.

b) Que el sistema Hg(II)/NX/DFG, mantiene constantes los valores de la absorbancia a 465 y 590 nm al menos durante los 100 primeros minutos, considerados desde un punto de vista práctico, a temperaturas iguales o inferiores a 18° C. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura se observan cambios espectrales significativos en el tiempo considerado. A este respecto en la fig. 36 se muestra la evolución de -

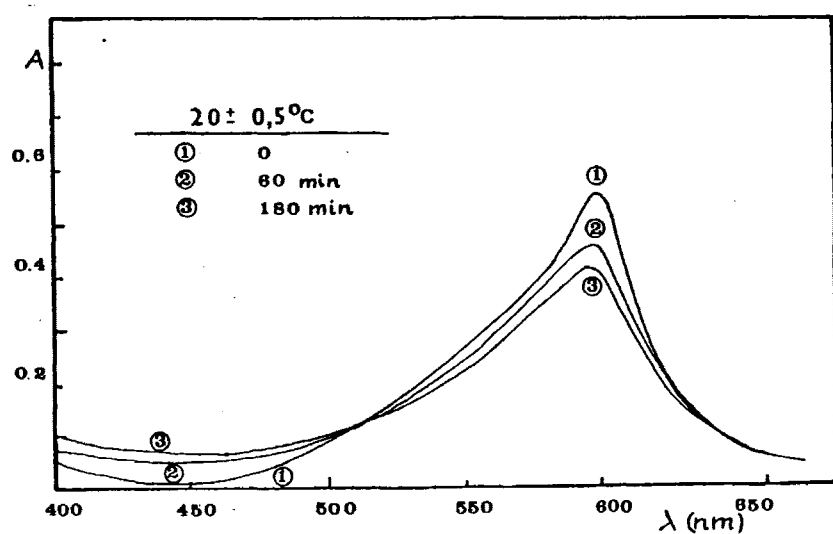


Fig. 36. Efecto del tiempo.

los espectros de absorción del complejo Hg(II)/NX/DFG a 20° C en isobutanol como ejemplo representativo del comportamiento de los estudiados, siendo el blanco espectrofotométrico el reactivo en las mismas condiciones experimentales. En estos espectros puede observarse que el complejo muestra un claro efecto hipocrómico con el tiempo a 590 nm, mientras que a 465 nm el efecto es hipercrómico tomando como referencia $t = 0$.

También puede observarse la presencia de un punto isobéptico a 505 nm, que coincide con el observado al realizar el estudio comparativo de los espectros de absorción de los sistemas Hg(II)/NX/DFG y NX/DFG a pH constante expuesto en el capítulo IV.2.4., lo cual puede indicar, en principio, que el complejo revierte con el tiempo NX, Hg(II) y DFG por un proceso de autodisociación provocado por la temperatura, no siendo significativa la disociación del par iónico o complejo $(NXH_m^{n-}) \parallel (DFGH^+)_n$.

En la fig. 37 se muestra la influencia del tiempo a 20° C sobre el complejo, sobre el máximo de absorción a 590 nm, tomando como blanco el reactivo en las mismas condiciones, en los alcoholes considerados. En ella se puede advertir que el comportamiento es similar en los tres casos considerados, ya comentados anteriormente.

También en esta figura se observa la inercia química con el tiempo a 18° C de un extracto del complejo en isobutanol como ejemplo representativo del comportamiento de los estudiados.

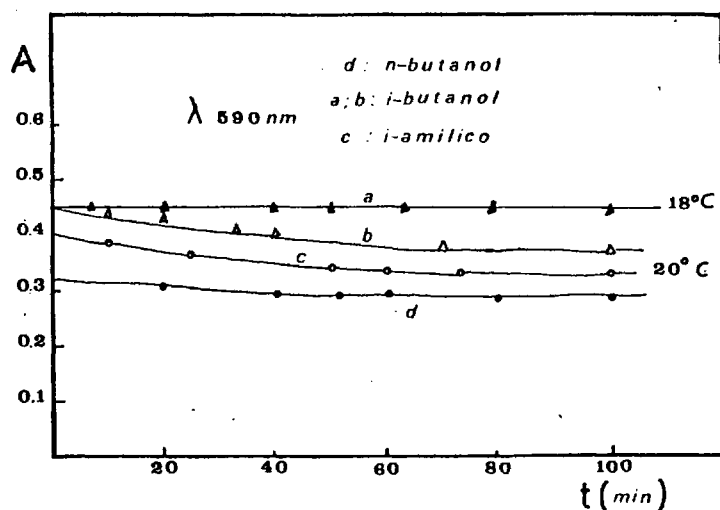


Fig. 37. Efecto del tiempo y temperatura.

De todo lo anteriormente expuesto se deduce que la reacción de formación de complejos $\text{Hg(II)}/\text{NX}/\text{DFG}$ no es afectada por el tiempo a temperaturas menores o iguales a 18°C , siendo significativo el efecto que producen temperaturas superiores.

A este respecto se ha procedido a termóstatizar tanto las disoluciones acuosas originales como las soluciones de DFG en los disolventes considerados a temperaturas próximas a 15°C , a fin de que el efecto de la temperatura no sea sensible, consiguiendo así una eficiente -

reproducibilidad en experiencias posteriores.

IV.3.2. - INFLUENCIA DE LA LUZ

Se ha seguido un estudio de la influencia que ejerce la - exposición directa a la luz solar de extractos que contienen los siste - mas NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG en los alcoholes considerados, procedién dose en condiciones experimentales iguales a IV.3.1.

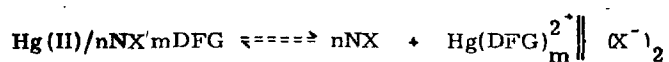
De las experiencias efectuadas se sigue que ambos siste mas tienen un comportamiento igual al expuesto en IV.3.1., siendo, por tanto, el efecto de la exposición directa a la luz solar nulo, si se consi - dera un tiempo de exposición de 100 minutos.

IV.3.3. - INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Se ha seguido un estudio de la influencia que ejerce la - temperatura en la estabilidad de los extractos alcohólicos ya menciona - dos que contienen NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG.

De las experiencias realizadas ya se ha hecho un breve comentario en IV.3.1. y IV.3.2., en los que se pone de manifiesto la - descomposición del complejo a temperaturas superiores a 180 C, siendo ésta tanto más rápida cuanto mayor es la temperatura, de ahí que se - recurra a termostatar tanto las soluciones acuosas originales como las soluciones de DFG en los disolventes considerados.

El mecanismo de la descomposición del complejo a la -
vista de los espectros de absorción representados en la fig. 36 puede, -
en principio, expresarse por la ecuación:



Es decir, por efecto de la temperatura se descompondría el complejo -
mercúrico extraído en los disolventes considerados, para liberar poste-
riormente NX; Hg(II) y DFG. Por otra parte, probablemente el ión Hg(II)
estaría formando un complejo aminado con la DFG que evidentemente se
favorecería a temperaturas superiores a los 180 °C y que estaría estabi-
lizado mediante cualquiera de los aniones presentes en la solución acuo-
sa original, que en el equilibrio anterior se representa mediante X^{-} .

IV.4. - ESTUDIO DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL SISTEMA NX/DFG Y

Hg(II)/NX/DFG

Se ha estudiado la composición del complejo, o complejos, formados entre el ión Hg(II) y el NX en presencia de DFG en los medios alcohólicos considerados en el capítulo III.3.3., utilizando para ello los métodos de la razón molar, variaciones continuas y de la línea recta. También se propone, a la vista de los resultados experimentales y datos bibliográficos la posible estequiometría del sistema NX/DFG.

IV.4.1. - ESTEQUIOMETRIA DEL SISTEMA NX/DFG

En el capítulo II.1.6.1., se puso de manifiesto la variación proporcional existente entre el valor del pK de las especies del NX, NXH_3^{3-} y NXH_2^{4-} , con la concentración creciente de mezclas EtOH/H₂O.

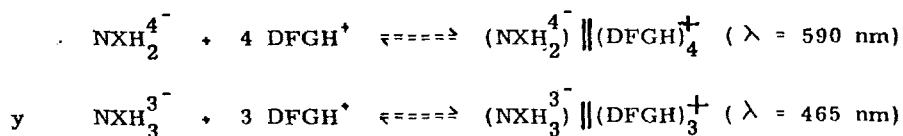
En este sentido sería lógico suponer un comportamiento similar de las especies del NX, NXH_3^{3-} y NXH_2^{4-} , en presencia de las fases orgánicas que contienen los disolventes alcohólicos. Sin embargo, la naturaleza aniónica de estas especies no las hacen aptas para tal comportamiento, ya que es necesario la presencia de iones DFGH^+ para su distribución entre la fase acuosa original y el disolvente extractante.

Para la distribución de los pares iónicos resultantes es requisito indispensable su formación en el disolvente original; de esta

manera participaría el segundo disolvente no por sus propiedades ácido-base, sino por sus propiedades dieléctricas, facilitando así la formación de los pares iónicos y la subsiguiente extracción de los mismos; de esta manera, una vez extraído el par iónico permanecerá como tal en la fase orgánica, sin tener intercambio iónico con el disolvente extractante.

En este sentido y a la vista de los espectros de absorción expuestos en la fig. 29, se puede deducir que son las especies del NX, NXH_3^{3-} y NXH_2^{4-} y conjugadas de ambas las responsables de la formación de los pares iónicos y que se corresponden con los máximos de absorción a 465 y 590 nm respectivamente, cubriendo el intervalo de pH_e inferiores a pK_a del sistema DFGH^+/DFG .

Por tanto, la estequiometría del sistema NX/DFG será el resultado de la reacción de neutralización de las cargas negativas residuales existentes en las especies del NX, NXH_3^{3-} , NXH_2^{4-} y conjugadas de ambas, y el catión DFGH^+ pudiéndose entonces formular la formación de los correspondientes pares iónicos como:



que fundamentalmente serían los responsables de los máximos de absorción a 590 y 465 nm respectivamente.

IV.4.2. - ESTEQUIOMETRIA DEL SISTEMA Hg(II)/NX/DFG

IV.4.2.1. - METODO DE LA RAZON MOLAR

Procedimiento:

Se miden a 590 nm las absorbancias producidas por extractos del sistema Hg(II)/NX/DFG en los disolventes considerados, a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la utilizada en IV.2.
- b) Fase acuosa: Se mantiene constante la concentración de NX ($1 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$) y se varía la de Hg(II) desde 0,1 a $1,4 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$, utilizando como regulador de pH 5,0 ml del sistema $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$, de manera que los pH resultantes son los considerados en la tabla XVI para los disolventes allí considerados, con posterior dilución en todos los casos a 25,0 ml con agua destilada. En todas las experiencias se utilizan cubetas de 1 cm de paso óptico provistas de tapón esmerilado, siendo el blanco espectrofotométrico el reactivo en las mismas condiciones que las muestras.

En la fig. 38 se representan las absorbancias medidas a 590 nm frente a la razón molar de Hg(II)/NX para el caso del alcohol isoamílico como representativo del comportamiento de los estudiados. En ella se pone de manifiesto la existencia de un punto de corte de razón molar 0,75, después de extrapolar en esta representación los tramos

rectos iniciales y finales, es decir, cuando se opera en exceso y en defecto de reactivo. De lo expuesto se deduce la posible existencia de 2 complejos de estequiometría 1:1 y 1:2 entre el ion Hg(II) y el NX.

En todos los demás casos considerados se llega a resultados concordantes con el ejemplo expuesto.

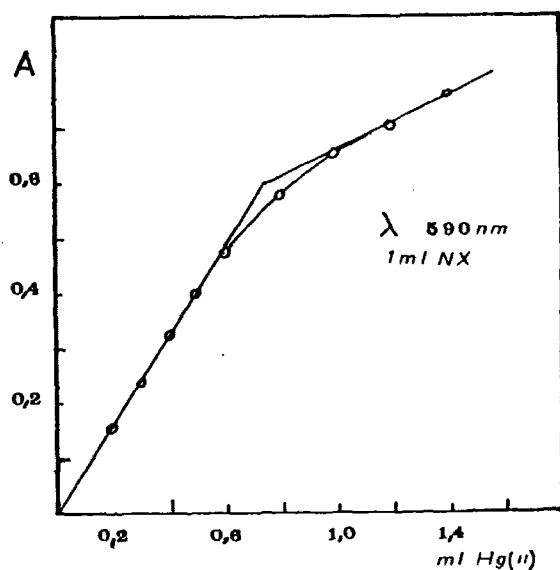


Fig. 38. Diagrama de la razón molar.

IV.4.2.2. - METODO DE VARIACIONES CONTINUAS

Procedimiento:

Se miden a 590 nm las absorbancias producidas por extractos del sistema Hg(II)/NX/DFG en los disolventes considerados, a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la utilizada en IV.2.
- b) Fase acuosa: Se mantiene constante la concentración total de mezclas de Hg(II) y NX, para lo cual se varía la concentración de Hg(II) y NX desde 0 a 1,0 ml de soluciones 10^{-3} M, utilizando como regulador de pH 5,0 ml del sistema $\text{CitH}-\text{PO}_4\text{HNa}_2$, de manera que los pH_e resultantes son los considerados en la tabla XVI para los disolventes allí considerados, con posterior dilución en todos los casos a 25,0 ml con agua destilada. En todas las experiencias se utilizan cubetas de 1 cm de paso óptico, utilizando como blanco espectrofotométrico el aire.

De las experiencias efectuadas, se muestra en la fig. 39 el diagrama de variaciones continuas aplicado a sistemas de dos fases - (73) para el caso del alcohol isoamílico como ejemplo representativo de los estudiados. En él se representan las absorbancias a 590 nm frente a la fracción molar de NX (x_{NX}); puede observarse que las rectas extrapoladas cuando se opera en exceso de NX y $\text{Hg(II)/NX} = 0,78$, es decir, - la estequiometría correspondiente a la formación del complejo en los di

solventes considerados es similar a la obtenida por el método de la razón molar, que conduce posiblemente a la existencia de 2 complejos de estequiometría 1:1 y 1:2 entre el ión Hg(II) y el NX.

Análogos resultados se obtienen en los restantes alcoholes considerados.

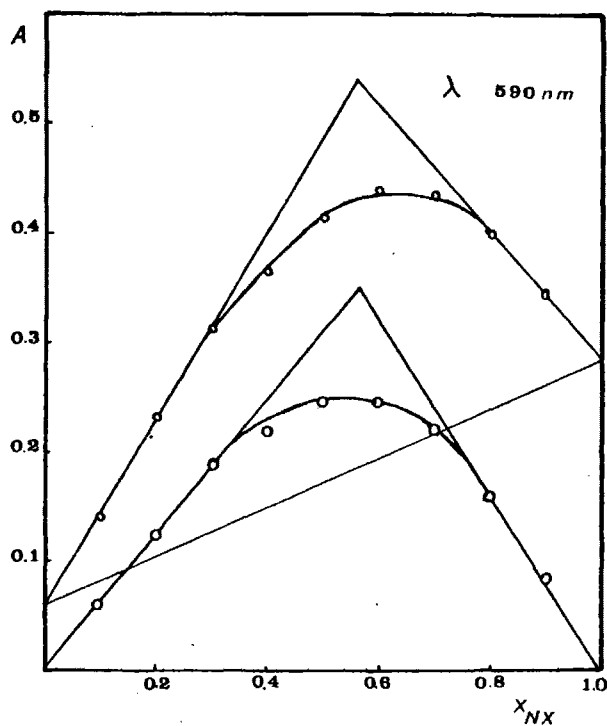


Fig. 39. Diagrama de variaciones continuas

IV.4.2.3. - METODO DE LA LINEA RECTA

Procedimiento:

Es análogo al expuesto en el capítulo IV.4.2.1.

De las experiencias realizadas, se muestran en la fig.40 los valores de $1/A$ frente a $1/V^n$ para diferentes valores de n (0,5, 1, 2, 3) para el caso del alcohol isoamílico como ejemplo representativo del comportamiento de los estudiados.

De la mencionada representación se deduce la presencia que de 2 rectas, cuando n toma el valor de 1 y 2, mientras que para los otros dos valores el hábito no es lineal.

Análogos resultados se obtienen en los restantes disolventes considerados.

Los resultados obtenidos por este método concuerdan con los obtenidos por el método de la razón molar y el de variaciones continuas, a partir de los cuales se puede concluir en que la estequiometría de la reacción de formación de complejos entre el ión $Hg(II)$ y NX en presencia de DFG es del tipo $M:L = 1:1$ y $1:2$, -si bien predomina la estequiometría $1:1$ sobre la $1:2$.

El comportamiento de éste sistema complejo en los disolventes alcohólicos, es similar al expuesto en III.3.1. acerca del compor

tamiento del sistema Hg(II)/NX en presencia de DFG en medios acuosos, que conducía a 2 complejos de estequiometría 1:1 y 1:2, con predominio del 1:2 (binario) sobre el 1:1 (ternario).

En resumen, el comportamiento, que se ha encontrado, del sistema Hg(II)/NX en presencia de DFG en los medios alcohólicos - era de esperar debido a que si se forman dos complejos de diferente estequiometría en medio acuoso, es lógico suponer que en presencia de un segundo disolvente inmiscible con la solución acuosa original exista un - reparto de estos complejos entre las dos fases. Ahora bien, debido a la mayor solubilidad de la DFG en los medios alcohólicos considerados que en agua, se favorecerá la formación del complejo ternario Hg(II)/NX/ - DFG 1:1:n DFG en la fase orgánica con predominio sobre el binario 1:2 que era el que predominaba en medio acuoso, es decir, mediante el proceso de cambio de fases se logra una inversión en la estequiometría - respecto al medio acuoso, resultando predominante en medio alcohólico la estequiometría que era minoritaria en medio acuoso y viceversa.

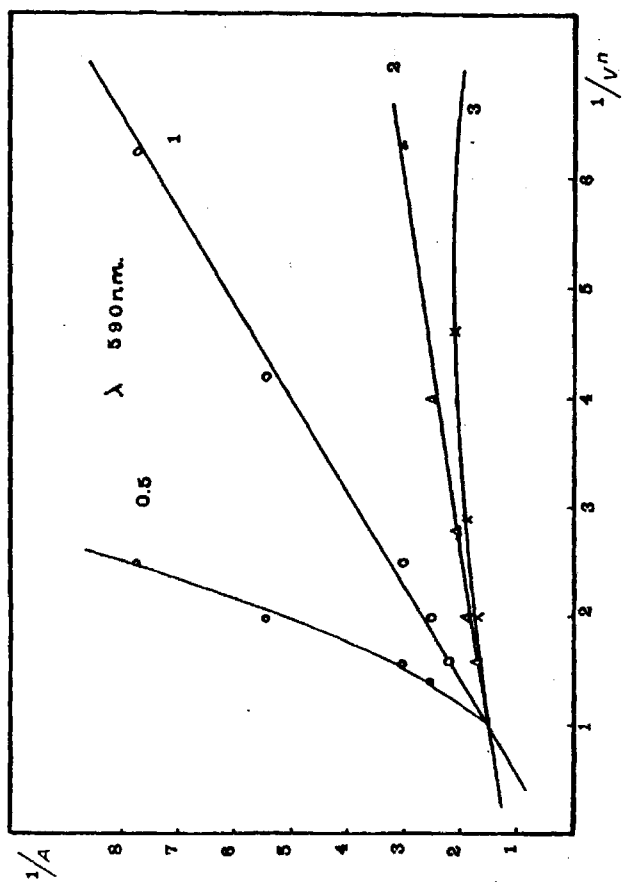


Fig. 40. Diagrama de la línea recta.

IV.4.2.4. - INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

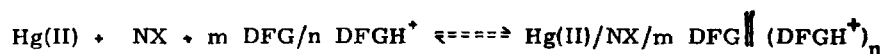
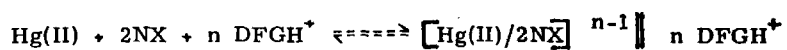
Según el método de la línea recta expuesto en IV.4.2.3., conduce a la coexistencia en los disolventes estudiados de dos complejos completamente diferenciados; uno de estequiometría 1:2 y otro 1:1, ambos en presencia de DFG.

Por otra parte, el método de la razón molar y el de variaciones continuas aunque no conducen directamente a la coexistencia de los complejos 1:1 y 1:2, ya que en los diagramas respectivos no existe un "escalonamiento" por formación de complejos sucesivos, sin embargo las razones molares obtenidas al extrapolar los tramos iniciales y finales respectivos tienen lugar a valores de 0,75 y 0,78, lo cual implica una situación intermedia entre las dos estequiometrías detectadas por el método de la línea recta.

Ahora bien, puede ocurrir, en principio, que las absor-
tividades molares del complejo 1:1 y 1:2 sean del mismo orden de mag-
nitud y, por tanto, indiscernibles en su estequiometría por el método de
la razón molar y variaciones continuas. También puede ocurrir que el -
rendimiento en la extracción sea diferente para cada complejo, pudiendo
se solapar las absorbancias en la mezcla resultante, lo cual tampoco -
permitiría discernir entre ambos tipos de complejos.

Si suponemos, según III.3.1. que en medio acuoso, y en

presencia de DFG, se forma predominantemente el 1:2 sobre el 1:1, es lícito suponer, en principio, que se extraigan los dos complejos según:



estando en equilibrio las dos reacciones posibles; si bien al existir en la fase orgánica DFG en exceso sobre las demás especies que forman el complejo, por efecto de ión común, predominaría en la fase orgánica el complejo ternario Hg(II)/NX/DFG de composición 1:1:m y no el binario (1:2), que justificaría de este modo la coexistencia de los dos complejos mencionados.

IV.5. - CARACTERISTICAS DEL COMPLEJO EN LOS DISOLVENTES

ALCOHOLICOS

IV.5.1. - CALCULO DE LA ABSORTIVIDAD MOLAR

En la tabla XVII se exponen los valores de las absorptividades molares del complejo ternario formado entre el ión Hg(II) y los ligandos NX y DFG expresados con relación al Hg(II), a la longitud de onda de 590 nm, y en las condiciones óptimas de pH_e . Los datos experimentales consignados en la mencionada tabla han sido calculados a partir del diagrama de la razón molar en los alcoholes considerados.

Debido a la solubilidad intrínseca de los alcoholes en agua, también se exponen los valores corregidos de las absorptividades correspondientes suponiendo una previa preequilibración de fases.

TABLA XVII

| Alcohol | Solubilidad mol/l | pH_e | experimental $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ | corregida $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}$ |
|-------------|----------------------|--------|--|--|
| isoamílico | 0,28 | 8,5 | $2,0 \times 10^4$ | $2,0 \times 10^4$ |
| n-butílico | 1,0 | 8,8 | $1,5 \times 10^4$ | $1,4 \times 10^4$ |
| isobutílico | 1,1 | 9,0 | $2,2 \times 10^4$ | $2,0 \times 10^4$ |

IV. 5. 2. - CALCULO DEL GRADO DE DISOCIACION Y CONSTANTE DE FORMACION APARENTES

En la tabla XVIII se exponen los valores de los grados de disociación aparentes, α , expresados en tanto por ciento, para los complejos estudiados en los disolventes alcohólicos así como sus constantes de formación aparentes, calculados a partir del diagrama de variaciones continuas, ya que por tratarse de un complejo con una disociación importante, conduce a resultados más fidedignos que los proporcionados por el método de la razón molar.

TABLA XVIII

| Alcohol | Grado de disociación $c_o = 1,8 \times 10^{-5} M$ | $K_{ML} (mol/l)^{-1}$ |
|-------------|--|-----------------------|
| isoamílico | 29 | $4,7 \times 10^5$ |
| n-butílico | 28 | $5,1 \times 10^5$ |
| isobutílico | 29 | $4,7 \times 10^5$ |

Los valores de las constantes aparentes de formación, K_{ML} , vienen dadas por la expresión:

$$K_{ML} = \left[\frac{[Hg(II)-NX]}{[Hg(II)][NX]} \right]_{DFG} = \frac{1 - \alpha}{c_o \alpha^2}$$

y han sido calculadas a partir de c_0 , concentración de complejo en condiciones de no disociación, y de α , grado de disociación, definido por:

$$\alpha = \frac{A_{\max} - A_{\text{ex}}}{A_{\max}}$$

donde A_{\max} , es la absorbancia máxima teórica que corresponde a la estequiometría del complejo en condiciones de no disociación y A_{ex} , es la absorbancia experimental que corresponde al punto estequiométrico en condiciones de disociación.

IV.6. - DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA CONSTANTE
DE EXTRACCION DE COMPLEJOS METALICOS POR EL METODO -
DE LIKUSSAR Y BOLTZ UTILIZANDO EL CONCEPTO DE
"ABSORBANCIA NORMALIZADA"

El método de variaciones continuas se utiliza frecuentemente para obtener la composición y constante de formación de complejos desde su introducción por Ostromisslensky (74) y Job (28).

En este capítulo se expone una aproximación teórica y generalizada del método de variaciones continuas en el que no son necesarias aproximaciones, que conducen a ecuaciones generales, que no contienen absorktividades molares y que permiten el cálculo de constantes de extracción, y que se conoce como método de Likussar y Boltz (75).

En este cálculo se usan relaciones de absorbancia similares a las dadas por Momoki y col. (76), que introducen el concepto de "Absorbancia Normalizada".

Cuando se utiliza el método de variaciones continuas es necesario preparar mezclas de soluciones de metal (M) y ligando (R) de manera que la concentración total de ambas mezclas permanezca constante.

La fracción molar, X , referida a M se define por la ecuación:

$$X_M = \frac{C_M}{C_M + C_R} = \frac{C_M}{K} \quad (I)$$

donde $K = C_M + C_R$ (II)

siendo C_M y C_R la concentración total de metal y ligando en la disolución.

Estas mezclas de M y R poseen una absorbancia total, A_T , y son medidas contra un blanco que solo contiene R en la misma concentración, siendo su absorbancia, $(A_T)_R$. La absorbancia leída en estas condiciones a una determinada longitud de onda o absorbancia experimental, A_{ex} , es equivalente a:

$$A_{ex} = A_T - (A_T)_R \quad (III)$$

En una representación convencional del método de variaciones continuas, estas A_{ex} se representan frente a la fracción molar del metal o ligando.

Mediante el uso del concepto de "Absorbancia Normalizada", la escala de absorbancia es sustituida por otra "normalizada", denominada \underline{Y} .

La escala \underline{Y} , se basa en el uso de cocientes obtenidos cuando la absorbancia experimental dada por (III), se divide por el término de absorbancia máxima, A_{max} , siendo:

$$A_{\max} = (A_T)_{\max} - (A_T)_{R, \text{ex}} \quad (\text{IV})$$

obtenida por medida de la absorbancia de una solución que contiene un exceso definido de R y una concentración de metal $(C_M)_{\max}$, contra una solución de referencia que contiene una concentración idéntica de R, cuya absorbancia es $(A_T)_{R, \text{ex}}$. La concentración de metal $(C_M)_{\max}$ seleccionada, es equivalente a la correspondiente fracción molar de la composición estequiométrica del complejo. En resumen, el término Y vendrá dado por:

$$Y = \frac{A_{\text{ex}}}{A_{\max}} = \frac{A_T - (A_T)_{R, \text{ex}}}{(A_T)_{\max} - (A_T)_{R, \text{ex}}} \quad (\text{V})$$

A_{\max} , supone un complejo no disociado, por efecto de ión común, utilizando para ello un exceso de reactivo, para una C_M que de la composición estequiométrica del complejo, siendo por tanto una absorbancia hipotética, obtenida por trzado de las tangentes al díagrama de variaciones continuas convencional en los tramos inicial y final.

En la fig. 41 se muestra un díagrama de variaciones continuas para un complejo hipotético, utilizando las dos escalas de absorbancia anteriormente comentadas.

Un punto notable de la fig. 41, es el señalado como Y_{\max} que corresponde al máximo resultante en el díagrama obtenido experimentalmente.

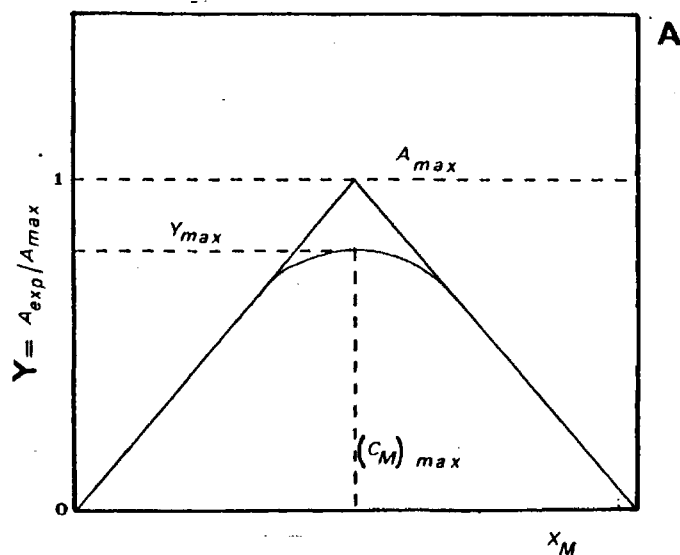
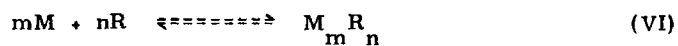


Fig. 41. Cálculo de la constante de extracción

Consideremos la ecuación general de formación de complejos:



donde M , R y $M_m R_n$ representan al ión metálico, reactivo complejante y complejo formado respectivamente y m y n , los coeficientes estequiométricos de la reacción en la que se han suprimido las cargas de las especies participantes para mayor comodidad.

La constante de formación K_f , a una temperatura determinada es definida por:

$$K_f = \frac{[M_m R_n]}{[M]^m [R]^n} = \frac{[M_m R_n]}{[C_M - m M_m R_n]^m [C_R - n M_m R_n]^n} \quad (VII)$$

donde C_M y C_R son las concentraciones totales de M y R.

El método de variaciones continuas modificado es también aplicable al estudio de la extracción de complejos en disolventes inmiscibles con el agua. En este caso el complejo $M_m R_n$ se distribuye en dos fases.

Análogamente a la ecuación (VII) la constante de formación aplicada a sistemas de dos fases o constante de extracción se define por:

$$E_{M_m R_n} = \frac{[M_m R_n]_o}{[M]^m [R]^n} = \frac{[M_m R_n]_o}{[C_M - m[M_m R_n]_o]^m [C_R - n[M_m R_n]_o]^n} \quad (VIII)$$

El subíndice o se refiere a la fase orgánica mientras que la fase acuosa no se expresa con ninguno.

A una longitud de onda dada, la absorbancia total A_T , del extracto orgánico es la suma de la absorbancia del complejo y del ligando no complejo. Aplicando la ley de Beer se obtiene:

$$A_T = \epsilon_{M_m R_n} [M_m R_n]_o - \epsilon_R [R]_o \quad (IX)$$

donde $\epsilon_{M_m R_n}$ y ϵ_R son las absorptividades molares del complejo y ligando, a la longitud de onda de medida, suponiendo 1 cm de paso óptico.

En orden de eliminar $[R]_o$ se puede escribir que:

$$C_R = [R] - [R]_o - n[M_m R_n]_o \quad (X)$$

introduciendo el coeficiente de distribución de R, $D_R = \frac{[R]_o}{[R]}$ en (X)

queda:

$$C_R = \frac{[R]_o}{D_R} + [R]_o + n[M_m R_n]_o$$

$$R_o = \frac{C_R - n[M_m R_n]_o}{1 - 1/D_R} = K \left[C_R - n[M_m R_n]_o \right] \quad (XI)$$

donde $K = 1 + 1/D_R$.

Sustituyendo la ecuación (XI) en (IX) se obtienen:

$$\begin{aligned} A_T &= \epsilon_{M_m R_n} [M_m R_n]_o + \epsilon_R K C_R - \epsilon_R K n [M_m R_n]_o \\ &= [M_m R_n]_o (\epsilon_{M_m R_n} - \epsilon_R K n) + \epsilon_R K C_R \\ &= [M_m R_n]_o (\epsilon_{M_m R_n} - \epsilon_R K n) + (A_T)_R \quad (XII) \end{aligned}$$

donde $(A_T)_R$ es la absorbancia debida a la concentración de ligando extraída y puede ser determinada respecto a un blanco.

Si se supone que solo son responsables de la absorbancia las sustancias que se especifican en la ecuación (VI) la ecuación (XII) es aplicable, si bien su valor cambiará con los cambios de la fracción molar.

La absorbancia medida a una cierta fracción molar corresponde a la concentración de complejo extraído:

$$\left[M_m R_n \right]_o = \frac{A_T - (A_T)_R}{(\epsilon_{M_m R_n} - \epsilon_R K_n)} \quad (XIII)$$

ecuación derivada de (XII).

Sin embargo, $\left[M_m R_n \right]_o$ no puede ser mayor que $\left[M_m R_n \right]_{o \max}$ que es la concentración cuando la concentración de metal $(C_M)_{\max}$ está complejoado, y que corresponde al punto máximo del diagrama.

Entonces, A_T , alcanzará el valor de $(A_T)_{\max}$ a la $\left[M_m R_n \right]_{o \max}$, siendo por tanto válida la expresión (XIII) para $\left[M_m R_n \right]_{o \max}$.

$$\left[M_m R_n \right]_{o \max} = \frac{(A_T)_{\max} - (A_T)_{R, ex}}{\epsilon_{M_m R_n} - \epsilon_R K_n} \quad (XIV)$$

Dividiendo miembro a miembro (XIII) y (XIV) la absorptividad molar del complejo y del reactivo, así como el coeficiente estequiométrico de R se eliminan resultando:

$$Y = \frac{\left[M_m R_n \right]_o}{\left[M_m R_n \right]_{o \max}} = \frac{A_T - (A_T)_R}{(A_T)_{\max} - (A_T)_{R, ex}} \quad (XV)$$

donde \underline{Y} es la notación utilizada anteriormente para definir la "Absorbancia normalizada", que puede ser obtenida experimentalmente como se ha expresado en la ecuación (V) y (XV).

La concentración máxima de complejo formado se puede definir también por la expresión:

$$\left[M_m R_n \right]_{o \max} = C_M + C_R / m + n = K / m + n \quad (\text{XVI})$$

donde K ya se ha definido en la ecuación (II).

De las ecuaciones (XV) y (XVI) resulta:

$$\left[M_m R_n \right]_o = K \cdot Y / m + n \quad (\text{XVII})$$

De las ecuaciones (I) y (II)

$$C_M = K \cdot x \quad (\text{XVIII})$$

$$C_R = K (1 - x) \quad (\text{XIX})$$

Sustituyendo las ecuaciones (XVII), (XVIII) y (XIX) en la ecuación (VIII) resulta la siguiente expresión para la constante de extracción:

$$E_{M_m R_n} = \left[\frac{m + n}{K} \right]^{m + n - 1} Y \left[(m + n)x - mY \right]^{-m} \left[(m + n)(1 - x) - nY \right]^{-n} \quad (\text{XX})$$

La ecuación (XX) es la expresión general de los diagramas de variaciones continuas para sistemas como el expresado en (VI), introducida sistemáticamente sin ninguna aproximación, en la que m , n y K toman valores definidos en un sistema dado y $E_{M_n R_n}$, \underline{Y} y \underline{x} son obtenidos experimentalmente.

El máximo del diagrama de variaciones continuas conduce a la máxima exactitud en el cálculo del valor de la constante de extracción, debido a que este máximo, expresado por sus coordenadas x_{\max} y Y_{\max} puede ser determinado con una exactitud más alta que cualquier otro punto del diagrama.

Por otra parte, el valor experimental de Y_{\max} tiene también la mayor desviación respecto del Y_{\max} teórico que supone al complejo no disociado. Por tanto, este valor experimental, Y_{\max} , permite calcular la constante de extracción con el menor error posible.

En orden a encontrar el máximo del diagrama de variaciones continuas, se recurre a derivar la ecuación (XX) y haciéndola igual a cero, obteniéndose de esta manera las coordenadas de este punto, que vienen dadas por:

$$Y_{\max} \xrightarrow{\quad\quad\quad} x_{\max} = m/m + n \quad (XXI)$$

ecuación utilizada en el método de variaciones continuas convencional.

Sustituyendo la ecuación (XXI) en (XX) resulta otra que -
permite el cálculo de la constante de extracción con la máxima exactitud.

$$E_{M_m R_n} = \left[\frac{m + n}{K} \right]^{m+n-1} m^{-m} n^{-n} Y_{\max} (1 - Y_{\max})^{-(m+n)} \quad (XXII)$$

En la tabla XIX se exponen las ecuaciones generales para el cálculo de constantes de extracción de complejos metálicos.

TABLA XIX

| Complejo | | log $E_{M_m R_n}$ |
|----------|---|--|
| m | n | |
| 1 | 1 | 0,3010 - log K - log Y_{\max} - 2log (1- Y_{\max}) |
| 1 | 2 | 0,3522 - 2log K - log Y_{\max} - 3log (1- Y_{\max}) |
| 1 | 3 | 0,3750 - 3log K - log Y_{\max} - 4log (1- Y_{\max}) |
| 2 | 3 | 0,7625 - 4log K - log Y_{\max} - 5log (1- Y_{\max}) |

En nuestro caso particular, al predominar en los disolventes extractantes los complejos ternarios Hg(II)/NX/DFG 1:1:n, sobre los binarios 1:2, los cálculos en orden a obtener las correspondientes - constantes de extracción se remiten a las ecuaciones generales dadas en la tabla XIX para complejos 1:1.

En la fig. 42 se representa el diagrama de variaciones continuas utilizando absorbancias "normalizadas" para el caso del complejo Hg(II)/NX/DFG en alcohol isoamílico como ejemplo representativo de los estudiados, a 590 nm.

En la tabla XX, se exponen las constantes de extracción, E_{ML} ; definidas por:

$$E_{ML} = \frac{[ML]_o}{[M][L]}$$

para los disolventes considerados, obtenidas a partir de diagramas similares al representado en la fig. 42, y utilizando las expresiones dadas por LiKussar y Boltz, expuestas en la tabla XIX para diferentes estequiometrías de complejos.

TABLA XX

| Disolvente | Constante de extracción, E_{ML} (mol/l) ⁻¹ |
|----------------------------|--|
| Alcohol <u>isoamílico</u> | $4,3 \times 10^5$ |
| Alcohol n-butílico | $4,2 \times 10^5$ |
| Alcohol <u>isobutílico</u> | $4,6 \times 10^5$ |

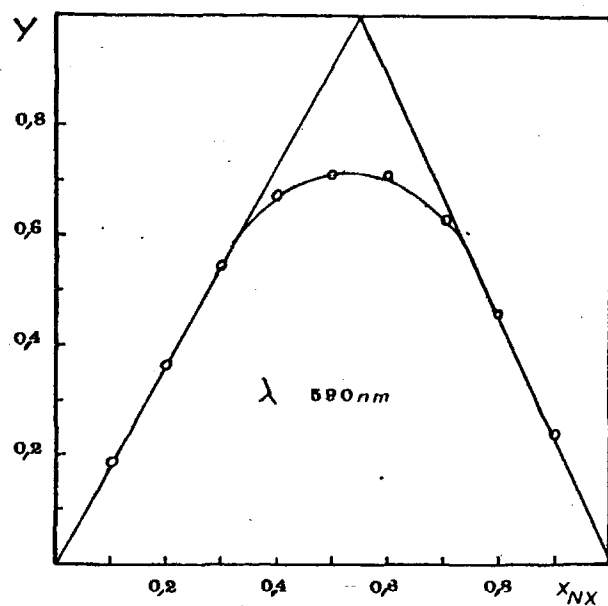


Fig. 42. Diagrama de variaciones continuas
expresado con "absorción normali-
zada

IV.7. - APLICACIONES ANALITICAS

IV.7.1. - CURVAS DE CALIBRADO

Se han obtenido curvas de calibrado para el complejo ternario Hg(II)/NX/DFG en las condiciones de trabajo seleccionadas como - óptimas:

- pH_e : las consignadas en la tabla XVI
- Longitud de onda: 590 nm
- DFG: 0,10 g
- $V_{ac}/V_o = 4,5/4,5 = 1$

Procedimiento:

Se miden a 590 nm las absorbancias producidas por extractos del complejo Hg(II)/NX/DFG en los alcoholes estudiados, a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la utilizada en IV.2.
- b) Fase acuosa: Se mantiene en todos los casos la concentración desde 0 a 0,7 ml $10^{-3}M$ equivalentes al intervalo 0 - 5,6 ppm, expresado como Hg(II), regulando con 5,0 ml de solución $CitH-PO_4HNa_2$ el pH de todas las muestras, con posterior dilución a 25,0 ml - con agua destilada. En todas las experiencias se utilizan cubetas provistas de tapón esmerilado de 1 cm de paso óptico, siendo el blanco espectrofotométrico el reactivo.

En la fig. 43 se muestra la línea de calibrado obtenida - en las condiciones expuestas para el caso del alcohol isoamílico en que el complejo sigue la ley de Lambert-Beer en el intervalo de 0,25 a 4,7 ppm, expresadas como Hg(II), desviándose de la mencionada a partir de 5,0 - ppm.

Del gráfico de Ringbom-Ayres (34, 35) se deduce que el intervalo de concentración donde el error espectrofotométrico es menor es tá comprendido entre 2,2 y 4,8 ppm de Hg(II).

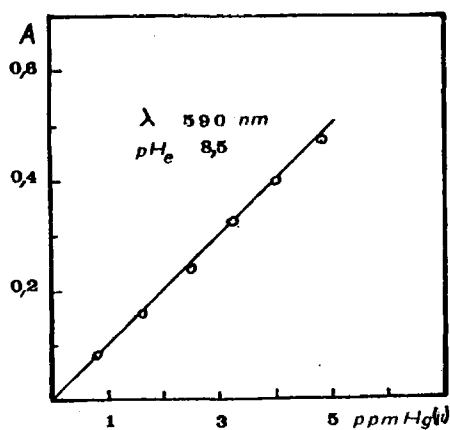


Fig. 43. Curva de calibrado.

IV.8. - LA EXTRACCION DEL SISTEMA TERNARIO Hg(II)/NX/DFG EN PRESENCIA DE DISOLVENTES MIXTOS

A la vista del comportamiento del sistema NX y Hg(II)/NX - en presencia de DFG en los alcoholes considerados en los capítulos anteriores, y puesta de manifiesto su solubilidad en agua (ver tabla XVII), - puede conducir a error si no se realiza una preequilibración de fases. Se ha elegido al alcohol isoamílico, por presentar la menor solubilidad en - agua de los estudiados para utilizarle posteriormente en sistemas mixtos de extracción.

Se ha recurrido a la utilización de cloroformo (CHCl_3) como segundo disolvente de naturaleza inerte debido a sus propiedades físicas y dieléctricas ($\rho = 1,48$ $\epsilon = 4,81$ (23)). Con la introducción de este disolvente en la mezcla extractante, considerándose como diluyente del - alcohol isoamílico, se origina así el sistema mixto de extracción alcohol isoamílico/ CHCl_3 , pudiéndose lograr entre otros los siguientes objetivos:

- a) Disminución de la solubilidad en agua de la mezcla resultante consiguiéndose de esta manera efectos de interfase mínimos.
- b) Aumento de la densidad de la mezcla, obteniéndose así una - buena separación de fases.
- c) Disminución de la constante dieléctrica del alcohol isoamílico, mejorando así las condiciones de extracción, ya que los pares iónicos resultantes (ver capítulos IV.4.1 y IV.4.2), son favorecidos con la dismi-

nución de la constante dieléctrica del medio, de acuerdo con la ecuación de Fuoss expuesta en el cap. II.10.3.1., y por tanto también se favorecerá su extracción.

d) Lograr una mayor sensibilidad en la determinación de trazas de Hg(II).

e) Lograr una mayor selectividad como consecuencia de la naturaleza del sistema mixto de extracción.

No se recurre al empleo del CHCl_3 puro como disolvente extractante debido a las deficiencias de solubilidad de la DFG en ese disolvente.

En este sentido, una vez mejoradas las condiciones teórico-prácticas de la extracción de los sistemas NX/DFG y Hg(II)/NX/ - DFG, se va a seguir un estudio espectrofotométrico exhaustivo de las variables de la reacción, a fin de obtener información suficiente acerca de como transcurre la reacción en ese medio, y también parámetros y datos de aplicabilidad analítica.

Por otra parte, tanto las condiciones de utilización de la DFG como las condiciones físicas de separación son iguales que las consideradas en los capítulos IV.2 y IV.2.1., deducidas de un estudio experimental previo a la realización de experiencias posteriores.

IV.8.1. - ESTUDIO DE LA EXTRACCION DEL SISTEMA TERNARIO Hg(II)/
NX/DFG CON ALCOHOL ISOAMILICO/CHCl₃: COMPOSICION
OPTIMA

Se ha llevado a cabo un estudio espectrofotométrico de la influencia de la composición del sistema extractante mixto alcohol isoamílico/CHCl₃ en la extracción del sistema Hg(II)/NX/DFG, a fin de lograr satisfactoriamente los objetivos considerados en IV.8.

Procedimiento:

Se miden a 590 nm las absorbancias producidas por extractos que contienen el sistema ternario Hg(II)/NX/DFG a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: 0,10 g de DFG disueltos en mezclas del sistema alcohol isoamílico/CHCl₃, de composición variable, de manera que el volumen final de la mezcla sea constante e igual a 4,0 ml.
- b) Fase acuosa: 1,0 ml de Hg(II) 10⁻³M; 2,0 ml de NX 10⁻³M, regulando el pH con SO₄H₂ al 10 % hasta un pH final de 1,9, con posterior dilución de la solución resultante a 25,0 ml con agua destilada. En todos los casos se utilizan cubetas de 1 cm de paso óptico provistas de tapón esmerilado, siendo el blanco espectrofotométrico el reactivo en las mismas condiciones que las disoluciones que contienen el complejo.

No se utiliza en esta experiencia la solución reguladora CitH-PO₄HNa₂ a fin de evitar su efecto.

En la tabla XXI se exponen las proporciones de los disolventes utilizados así como las absorbancias y los pH_e respectivos, obtenidos en cada caso.

TABLA XXI

Influencia de la proporción relativa del sistema extractante
alcohol isoamílico/ CHCl_3

| ml a. isoamílico | ml CHCl_3 | ϵ | pH_e | A (590 nm) |
|------------------|--------------------|------------|---------------|---------------|
| 4,0 | 0,0 | 14,7 | 8,35 | 0,760 |
| 3,0 | 1,0 | 12,2 | 8,20 | 1,04 |
| 2,5 | 1,5 | 11,0 | 8,10 | 1,12 |
| 2,0 | 2,0 | 9,98 | 8,00 | 1,18 |
| 1,5 | 2,5 | 8,50 | 7,85 | 1,19 |
| 1,0 | 3,0 | 7,28 | 7,75 | 1,20 |
| 0,0 | 4,0 | 4,81 | 7,60 | 0,755 |

En ella se observa una variación del pH_e hacia valores más ácidos a medida que aumenta la concentración de CHCl_3 en la mezcla, o lo que es lo mismo a medida que aumenta la proporción relativa de CHCl_3 en la mezcla de pH_e se hace cada vez más ácido el medio.

En este sentido, si se considera el pH_e óptimo de formación del complejo obtenido en medio alcohol isoamílico (muy cercano a 8,5, ver fig. 35), como término de referencia, y se compara con los re

sultados obtenidos en la tabla XVII, se puede deducir que la introducción del CHCl_3 supone un aumento tanto de la sensibilidad espectrofotométrica (aumento en el valor de la absorbancia) como de la selectividad (variación en el valor del pH_e óptimo) para todas las mezclas consideradas de alcohol/ CHCl_3 , mientras que solo se gana en selectividad en el caso de la utilización de CHCl_3 puro, a pesar de las deficiencias en la solubilidad de la DFG.

Por otra parte, si se observa la fig. 44 en la que se ha representado la variación de absorbancia a 590 nm frente a la propor-

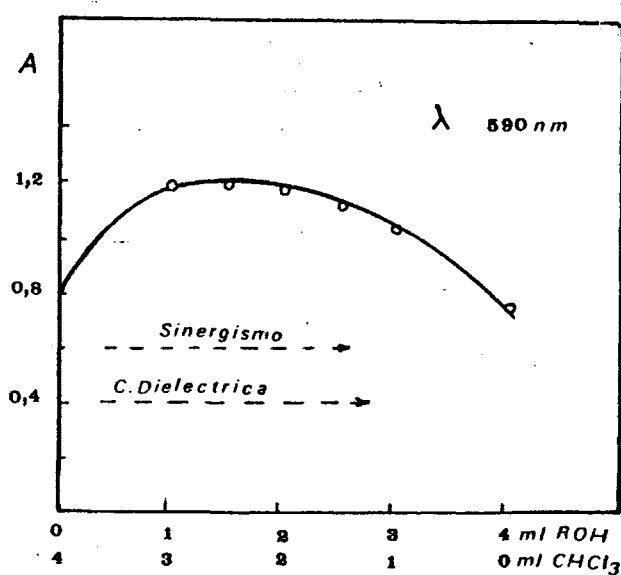


Fig. 44. Influencia de la composición del sistema extractante alcohol isoamílico/ CHCl_3

ción relativa del sistema mixto de extracción.

En el primer tramo, correspondiente al intervalo de composición -alcohol puro- alcohol/ CHCl_3 = 1, se puede observar un aumento en la extracción del sistema ternario $\text{Hg(II)}/\text{NX}/\text{DFG}$, debido probablemente a la disminución de la constante dieléctrica del disolvente mixto, efecto que predomina sobre el posible efecto sinérgico del alcohol en dicho intervalo, ya que la concentración de alcohol disminuye.

El segundo tramo correspondiente al intervalo de composición alcohol/ CHCl_3 = 1,0 - 0,33, el valor de la absorbancia permanece prácticamente constante, achacable, en principio, a la anulación o compensación del efecto sinérgico del alcohol con la disminución de la constante dieléctrica del medio, ya que mientras el efecto sinérgico disminuye el valor de la constante dieléctrica del medio también lo hace.

En el tercer tramo, ya se pone de manifiesto el efecto sinérgico del alcohol, ya que a partir de la composición alcohol/ CHCl_3 = 0,33 - CHCl_3 puro, el valor de la absorbancia experimenta una disminución brusca, a pesar de disminuir en el mismo sentido el valor de la constante dieléctrica del medio.

En resumen, es necesario una mínima concentración de alcohol para poner claramente de manifiesto su efecto en la extracción; - esta concentración de alcohol es evaluable en 2,3 M, y supera apreciablemente el efecto de la constante dieléctrica de la mezcla extractante; -

una vez alcanzada esta concentración existe competencia entre los dos - efectos considerados, para posteriormente al disminuir tanto la constante dieléctrica de la mezcla de disolventes, predomina su efecto sobre el sinérgico del alcohol.

Esta participación activa del disolvente en la reacción de formación de complejos servirá posteriormente para elucidar un posible mecanismo de reacción, apoyado con otros datos experimentales que se obtengan en posteriores capítulos.

De todo lo expuesto se deduce que cualquiera de las composiciones isoamílico/ CHCl_3 comprendidas en el intervalo 0,33 - 3 son las óptimas para la extracción del sistema ternario en estudio.

Por razones prácticas y de solubilidad de la DFG, se - conviene utilizar la mezcla en proporción 1:1 en volumen.

Así pues, se preparan soluciones de reserva que contienen volúmenes iguales en ambos disolventes, almacenándose convenientemente, a fin de evitar errores en la medida de pequeños volúmenes en las múltiples experiencias que se realicen posteriormente.

IV.8.2. - INFLUENCIA DEL pH EN LOS ESPECTROS DE ABSORCION
DEL SISTEMA NX/DFG EN ALCOHOL ISOAMILICO/CHCl₃

A fin de poder estimar el comportamiento del sistema - NX/DFG con la acidez del medio, se ha llevado a cabo un estudio espectrofotométrico de la influencia del pH_e en los espectros de absorción del sistema NX/DFG, en extractos del sistema mixto alcohol isoamílico / - CHCl₃.

Procedimiento:

Se obtienen los espectros de absorción del sistema NX/DFG, en la región del visible, en medio alcohol isoamílico/CHCl₃, a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: 0,10 g de DFG disueltos en alcohol - isoamílico/CHCl₃ de composición 1:1 en volumen.
- b) Fase acuosa: 1,0 ml de NX; 10,0 ml de solución reguladora CitH-PO₄HNa₂ de pH_R variable, con posterior dilución a 25,0 ml con agua destilada en todas las muestras. En todos los casos se utilizan cubetas de 1 cm de paso óptico provistas de tapón esmerilado, siendo el blanco espectrofotométrico el aire.

De las experiencias efectuadas, se muestran en la fig.45 los espectros de absorción del sistema NX/DFG a diferentes valores de pH_e .

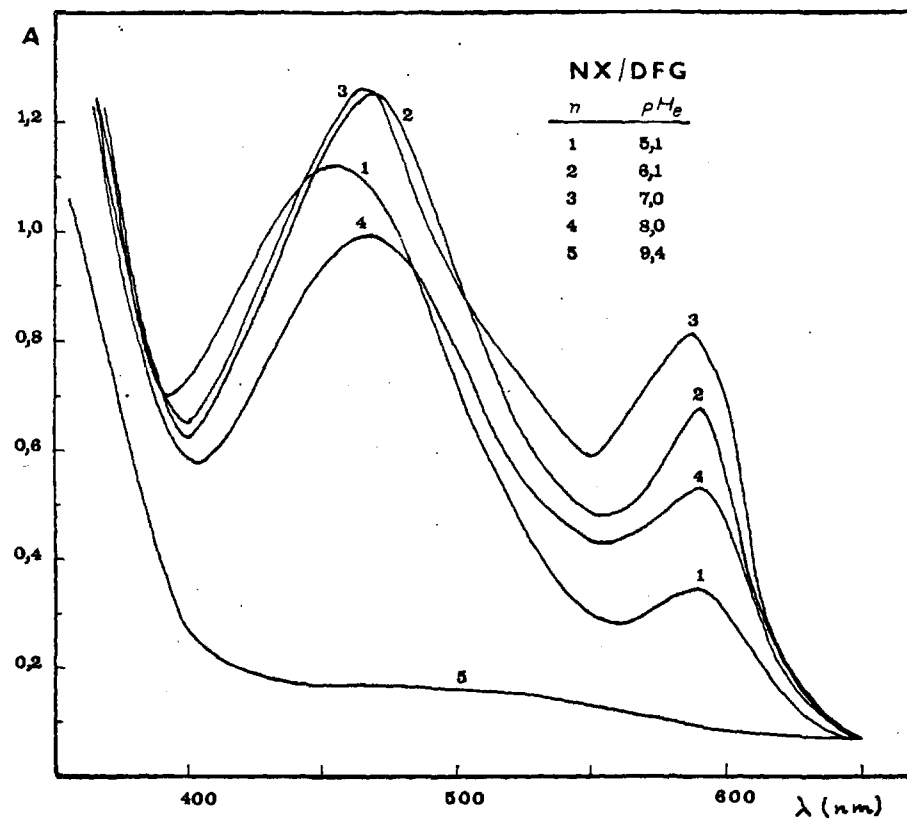


Fig. 45. Espectros de absorción del sistema NX/DFG en alcohol isoamílico/ $CHCl_3$.

En estos espectros se observan dos máximos de absorción centrados hacia 450 y 590 nm.

Respecto al máximo de absorción correspondiente a 590 nm se observa un efecto hipercrómico a medida que aumenta el pH_e hasta valores de pH_e próximos a 7 en que este efecto es hipocrómico, llegando a desaparecer a valores de pH_e próximos a 10.

A 450 nm, se observa un desplazamiento batocrómico de aproximadamente 20 nm con el pH_e ; a valores de pH próximos a 5 el máximo de absorción está centrado a 450 nm mientras que a valores de pH de 6,1 y superiores el máximo de absorción está localizado a 470 nm. - También a esta longitud de onda se observa un efecto hipercrómico desde valores de pH cercanos a 5,0 hasta valores de pH_e próximos a 6,0 en que el efecto se hace hipocrómico a medida que aumenta el pH, llegando a desaparecer a valores de pH próximos a 9,4 en que solo se observa el espectro de la DFG.

En estos espectros se observan varios puntos de corte entre ellos, centrados a 445, 485 y 505 nm. Estos puntos de corte no pueden ser considerados como isobésticos debido a que el rendimiento en la extracción del NX es función del pH_e y, por tanto, la concentración analítica de NX utilizada en la preparación de las muestras en el disolvente original, será variable con el pH_e .

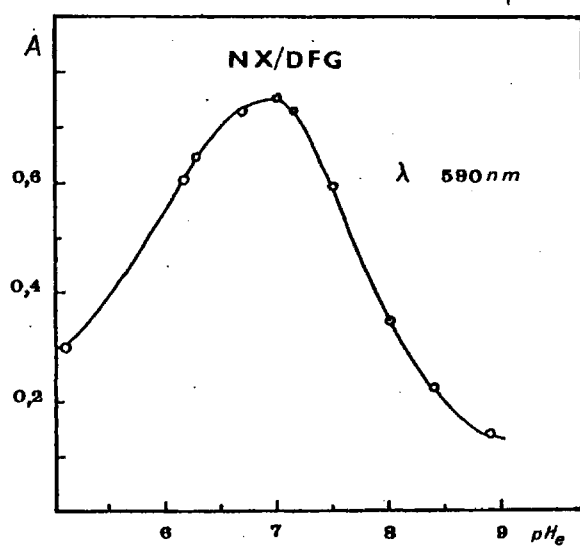
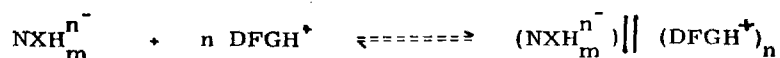


Fig. 46. Influencia del pH_e en el sistema NX/DFG medio alcohol isoamílico/ $CHCl_3$

De la fig. 45 se puede deducir que en la extracción del NX en el disolvente mixto alcohol isoamílico/CHCl₃ participan varias especies; por una parte la especie NXH₂⁴⁻ responsable del máximo de absorción a 590 nm, junto con las conjugadas más básicas, y por otra la especie NXH₃³⁻ y conjugadas más ácidas, responsables de las bandas a 450 y 470 nm.

En la fig. 46 se ha representado la variación de la absorbancia a 590 nm frente al pH_e. En ella se puede observar que la extracción del NX en presencia de DFG comienza a valores de pH_e próximos a 10,0 para continuar posteriormente hasta valores de pH_e cercanos a 7,0 en forma de especie NXH₂⁴⁻; a partir de este valor de pH la absorbancia empieza a disminuir por ser la especie NXH₃³⁻ y conjugadas más ácidas las que predominan a valores de pH más ácidos, siendo, por tanto, las que se extraen en presencia de DFG.

Por otra parte, análogamente a lo expuesto en IV.2.2., es posible formular la formación de un compuesto de asociación iónica entre las especies aniónicas del NX y el ión DFGH⁺ en medio alcohol isoamílico/CHCl₃ según la ecuación genérica:



en que resulta evidente la formación de pares iónicos entre las especies consideradas.

IV.8.3. - INFLUENCIA DEL pH EN LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN
DEL SISTEMA TERNARIO Hg(II)/NX/DFG EN ALCOHOL ISO-
AMILICO/CHCl₃

A fin de estimar el comportamiento del sistema ternario Hg(II)/NX/DFG con la acidez del medio, se ha llevado a cabo un estudio espectrofotométrico de la influencia del pH_e sobre los espectros de absorción del sistema Hg(II)/NX en presencia de DFG, en extractos del sistema mixto alcohol isoamílico/CHCl₃.

Procedimiento:

Se obtienen los espectros de absorción del sistema ternario Hg(II)/NX/DFG, en la región del visible, en medio - alcohol isoamílico/CHCl₃, a partir de soluciones que con tienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la utilizada en - IV.8.2.
- b) Fase acuosa: 0,5 ml de Hg(II) 10^{-3} M; 0,5 ml de NX 10^{-3} M y 10 ml de solución reguladora $CitH-PO_4HNa_2$ de pH_R variable, con posterior dilución a 25,0 ml con agua destilada en todas las muestras. En todos los ca sos se utilizan cubetas de 1 cm de paso óptico provis tas de tapón esmerilado, siendo el blanco espectrofo- tométrico el aire.

De las experiencias efectuadas, se muestran en la fig.47 los espectros de absorción del sistema ternario Hg(II)/NX/DFG a diferenen

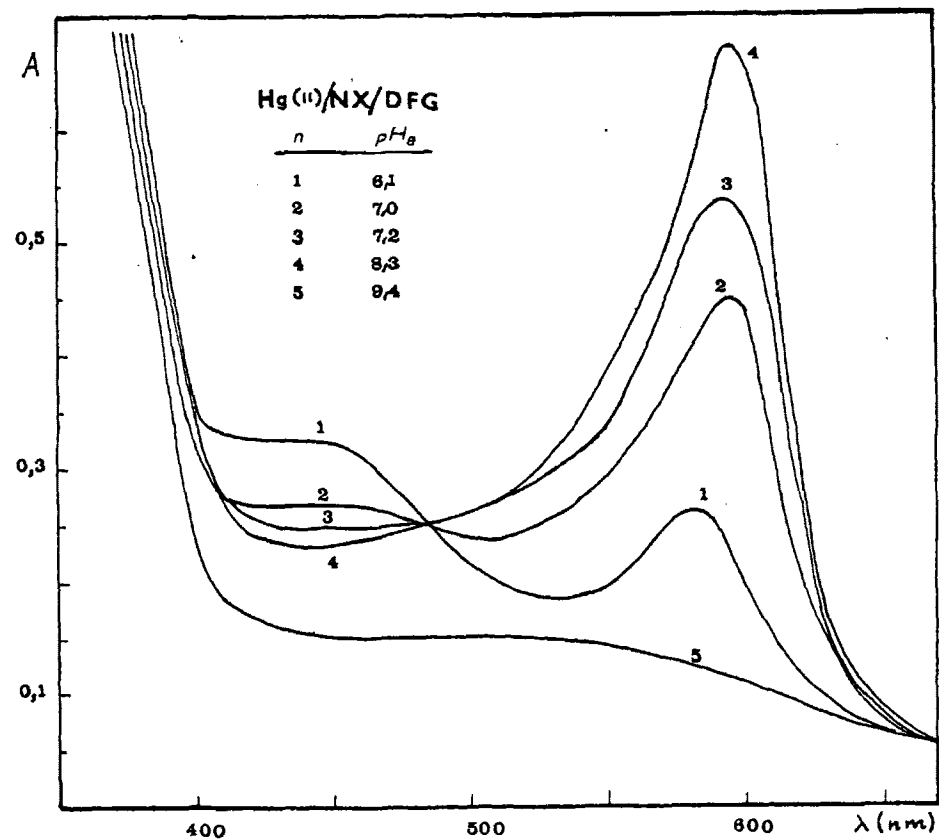


Fig. 47. Espectros de absorción del sistema Hg(II)/NX/DFG en medio alcohol isoamílico/CHCl₃

tes valores de pH_e .

En estos espectros se observan dos máximos de absorción centrados a 595 y 430 nm.

Respecto a la banda con máximo de absorción a 430 nm - se observa un efecto hipocrómico a medida que aumenta el pH_e , tomando como referencia valores de pH cercanos a 5,0, que llega a desaparecer a valores de pH_e próximos a 9, en que coincide prácticamente con la banda de absorción de la DFG.

A 595 nm se observa también un efecto hipercrómico a medida que lo hace el pH, hasta un valor de $\text{pH}_e = 8,0$ en que el efecto observado es hipocrómico con el aumento de la alcalinidad.

En estos espectros se observan varios puntos de corte entre ellos, análogamente a lo expuesto en IV.8.2 para el caso del NX. Estos puntos de corte no pueden ser considerados como isobésticos, debido a que el rendimiento de la extracción del sistema ternario considerado es función del pH_e , y por tanto, la concentración de Hg(II) extraída a cada valor del pH es diferente de la concentración analítica utilizada en la preparación de las muestras en el disolvente original.

De la fig. 47, se puede deducir que en la extracción del ión Hg(II) por formación de complejos con el NX en presencia de DFG, en el disolvente mixto alcohol isoamílico/ CHCl_3 , participan dos especies fun

damentalmente; de una parte la especie NXH_2^{4-} y conjugadas más básicas, responsables del máximo de absorción a 595 nm y de otra la NXH_3^{3-} y conjugadas más ácidas responsables de la banda a 430 nm.

En la fig. 48 se ha representado la variación de la absorbancia a 590 nm en función del pH_e . En ella se puede observar que la extracción del sistema ternario considerado comienza a valores de pH_e cercanos a 9,5, para continuar hasta valores de pH_e próximos a 8,0 en forma de la especie NXH_4^{2-} y conjugadas más básicas, en que el valor de la absorbancia disminuye por ser la especie NXH_3^{3-} y conjugadas más ácidas las que predominan a valores de pH más ácidos.

Por otra parte, y siguiendo un razonamiento igual al descrito en IV.2.3., el mecanismo de la extracción del complejo aniónico Hg(II)/NX es similar al allí expuesto, con la salvedad de que en este caso se trabaja con una constante dieléctrica inferior, lo que facilita mucho más extracción de los complejos formados, ya que como se ha indicado en IV.8.2., existe la posibilidad de formación de pares iónicos entre el NX y la especie DFGH^+ .

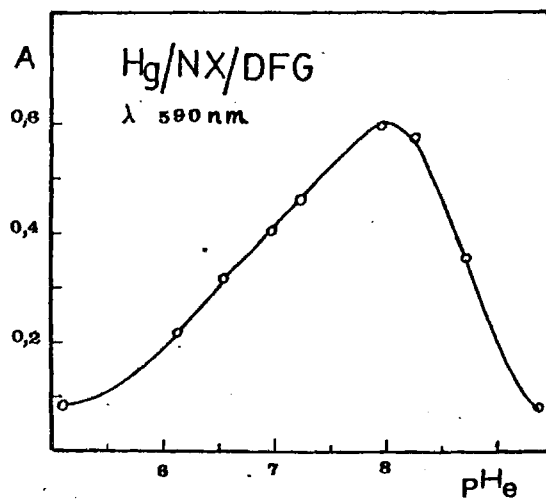


Fig. 48. Influencia del pH_e en el sistema $Hg(II)/NX/DFG$ en medio alcohol isoamílico/ $CHCl_3$

IV.8.4. - ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN
DE LOS SISTEMAS NX/DFG Y Hg(II)/NX/DFG A pH_e CONSTANTE

Se lleva a cabo un estudio comparativo de los espectros de absorción de los sistemas NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG en medio alcohol - isoamílico/CHCl₃, manteniendo constante el valor del pH_e .

Procedimiento:

Se obtienen los espectros de absorción del sistema NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG en la región del visible, en medio alcohol isoamílico/CHCl₃, a partir de soluciones - que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la utilizada en - IV.8.2.
- b) Fase acuosa: 0,5 ml de Hg(II) 10^{-3} M; 1,0 ml de NX 10^{-3} M y 10,0 ml de solución reguladora CitH-PO₄ - HNa₂ de $pH_R = 7,6$, con posterior dilución a 25,0 ml con agua destilada en todas las muestras. Se procede también a preparar soluciones que únicamente contienen el reactivo en las mismas condiciones que el complejo. En todos los casos se utilizan cubetas de 1 cm de paso óptico provistas de tapón esmerilado, siendo el blanco espectrofotométrico el aire.

En la fig. 49, se muestran los espectros de absorción - del sistema NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG a $pH_e = 8,3$, así como el espectro de diferencia entre ambos, en las condiciones experimentales expues

tas anteriormente.

En estos espectros se observan 2 máximos de absorción centrados hacia 460 y 595 nm tanto para el sistema NX/DFG como para el Hg(II)/NX/DFG.

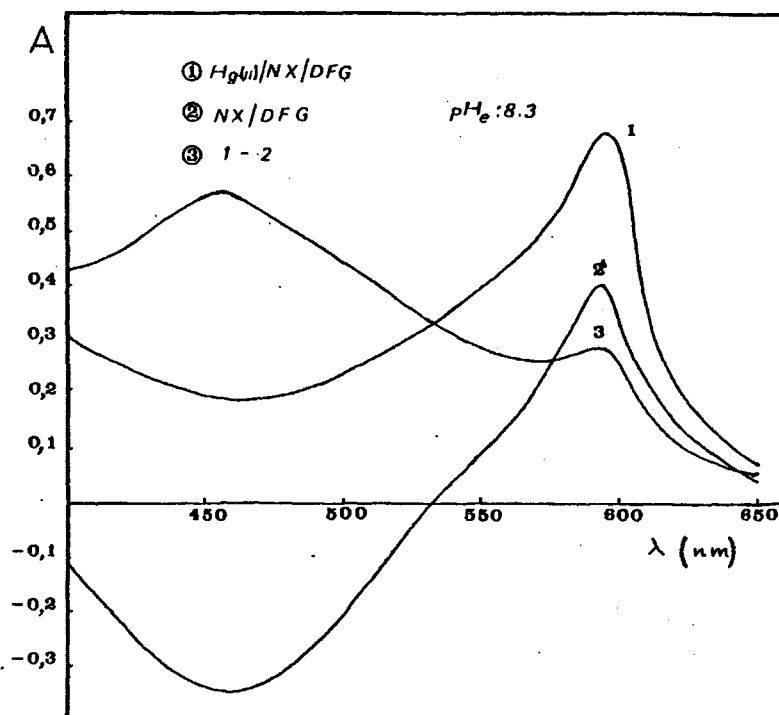


Fig. 49. Espectros de absorción del sistema NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG en alcohol isoamílico a $pH_e = 8,3$

Respecto al máximo de absorción a 460 nm, el sistema - Hg(II)/NX/DFG resulta ser hipocrómico respecto al NX/DFG, siendo este por tanto hipercrómico respecto al Hg(II)/NX/DFG.

A 590 nm, el sistema Hg(II)/NX/DFG resulta hipercrómico respecto al NX/DFG, siendo éste por tanto hipocrómico respecto al sistema ternario. También se observa a esta longitud de onda un ligero desplazamiento batocrómico del complejo frente al reactivo, evaluable en unos 5 nm aproximadamente.

También en la fig. 49 se puede observar un punto de corte a 535 nm. En las condiciones experimentales expuestas anteriormente, éste punto de corte tiene el significado de isobéstico ya que tanto el reactivo como el complejo han estado sometidos a las mismas condiciones de reacción.

De estos espectros se deduce, a partir del punto isobéstico, la presencia de dos especies perfectamente diferenciadas; de una parte un compuesto de asociación iónica entre el NX y el ión DFGH^+ y por otra la formación de un complejo entre las especies Hg(II); NX y las especies DFGH^+ /DFG de la amina considerada.

También en la fig. 49 se muestra el espectro de diferencia (complejo frente a reactivo) en el que se pone de manifiesto que la longitud de onda analítica está localizada a 590 nm, por ser la de máxi-

ma sensibilidad espectrofotométrica, y que será la utilizada en posteriores experiencias.

IV.8.5. - INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE DFG EN LA FORMACION Y EXTRACCION DE LOS SISTEMAS NX Y Hg(II)/NX A pH_e CONSTANTE; CONCENTRACION OPTIMA.

En todas las experiencias anteriores realizadas en presencia de DFG, se ha supuesto que trabajando con 0,10 g disueltos en el disolvente extractante, es suficiente en las condiciones de trabajo y que además se opera en exceso de la misma.

En este sentido, se ha llevado a cabo un estudio espectrofotométrico del efecto de la concentración de DFG en medio alcohol isoamílico/ $CHCl_3$, desde el punto de vista de la formación y extracción de los sistemas considerados. En todas las experiencias se mantiene constante el pH_e , para posteriormente elegir la cantidad óptima necesaria que cumpla con los objetivos reseñados en IV.8.

Procedimiento:

Se miden a 590 nm las absorbancias producidas por extractos que contienen NX y Hg(II)/NX en presencia de DFG, obtenidos a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Cantidades variables de DFG, comprendidas en el intervalo, 0,01 - 0,30 g, disueltas en 4,5 ml de alcohol isoamílico/ CHCl_3 (1:1).
- b) Fase acuosa: 0,5 ml de $\text{Hg(II)} 10^{-3} \text{ M}$; 1,0 ml de NX - 10^{-3} M y diferentes volúmenes del sistema regulador - $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$ de $\text{pH}_R = 6,7$, con posterior dilución a 25,0 ml con agua destilada en todas las muestras. El pH_e obtenido en todos los casos resulta ser de 8,1, - operándose indistintamente sobre ambos sistemas. En todos los casos se utilizan cubetas provistas de tapón esmerilado de 1 cm de espesor, siendo el blanco espectrofotométrico el aire y/o el reactivo.

En la fig. 50 se han representado los valores de absorbancia obtenidos a 590 nm de extractos que contienen los sistemas NX y Hg(II)/NX , en función de la cantidad de DFG y $\text{pH}_e = 8,1$. En ella se puede advertir que:

- a) Los valores de la absorbancia en el caso del NX aumentan - proporcionalmente a medida que aumenta la concentración de DFG presente en el disolvente considerado, hasta una concentración de DFG en que permanece constante y que puede ser evaluada en 0,20 g/4,5 ml de disolvente.

De este comportamiento se puede deducir que el NX es - extraído en el disolvente considerado en una concentración proporcional a la cantidad de DFG presente en los extractos, mediante un compuesto de asociación iónica con el ión DFGH^+ según:

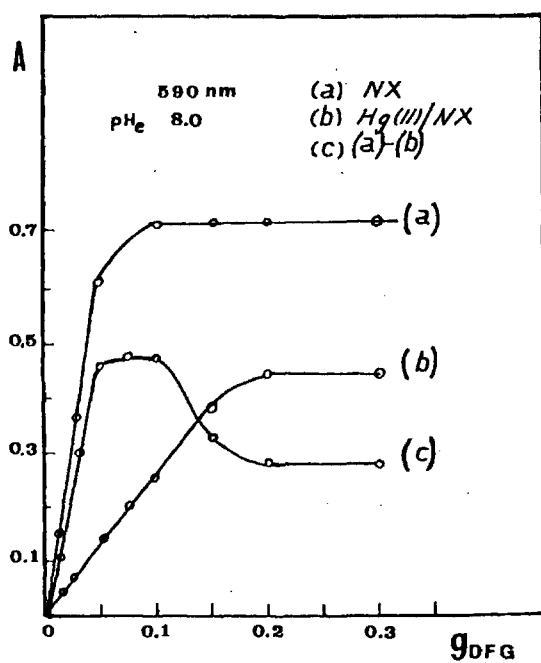
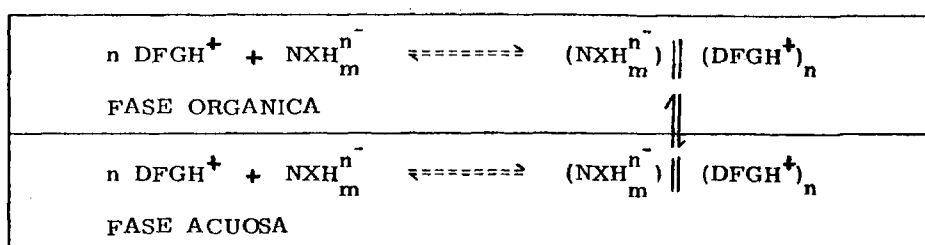


Fig. 50. Influencia de la concentración de DFG.

Este comportamiento es lógico que ocurra ya que si se considera que los coeficientes de distribución de las especies extraídas es una constante, basta con considerar en estas condiciones el efecto de ión común, generalizado a sistemas de dos fases.

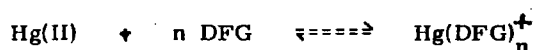
Por otra parte la absorbancia llega a hacerse constante a partir de una determinada concentración de DFG, bien porque la extracción del NX es completa a partir de esa concentración de DFG, o bien porque la extracción está limitada por el pH, naturaleza de la propia reacción, etc.

b) Que el sistema Hg(II)/NX exhibe un comportamiento similar al expuesto en el caso del NX.

De este comportamiento se puede deducir que el ión Hg(II) es extraído en el disolvente considerado en una concentración proporcional a la cantidad de DFG disuelta en el mismo, mediante la formación de un complejo, como se ha expuesto en el cap. IV.8.4., entre el mencionado ión y el NX, siendo obvia la participación de la especie DFGH^+ como agente neutralizante de cargas netativas residuales de la molécula del complejo formado; sin embargo, recurriendo a la fig. 50 se puede advertir que la especie DFG también participa en la composición del complejo, ya que los coeficientes angulares de las representaciones de la absorbancia a 590 nm frente a la concentración de DFG son diferentes en el caso del NX y del complejo formado. Si bien este extremo se conside

rára oportunamente al estudiar la estequiometría del complejo o complejos formados.

Por otra parte la absorbancia llega a hacerse constante a partir de 0,10 g de DFG, debido a que la extracción es completa para esa concentración de DFG o bien a que la extracción está limitada por el pH; por la propia reacción, etc. También es posible que al aumentar la concentración de DFG tenga lugar una inhibición de la extracción del complejo por formación de una reacción secundaria, más concretamente, mediante la formación de un compuesto aminado de Hg(II) entre este ión y la especie básica de la DFG según:



no extraíble en el disolvente considerado y competitiva con la reacción principal.

c) De los apartados a) y b) y de la observación de la fig. 50 se deduce que bastan 0,050 - 0,10 g de DFG disueltos en el volumen considerado de disolvente para obtener la mayor sensibilidad espectrofotométrica; si bien debido a que un exceso de DFG conduce, por otra parte, a un aumento en el rendimiento en la extracción del ión Hg(II) se elige la cantidad de 0,10 g de DFG como la óptima para lograr los fines expuestos en IV.8. No se elige una cantidad superior debido a que la sensibilidad de la reacción disminuiría por extraerse en exceso el reactivo espectrofotométrico, siempre indeseable para los fines buscados.

IV.8.6. - INFLUENCIA DEL pH_e EN LA FORMACION DEL COMPLEJO

TERNARIO Hg(II)/NX/DFG EN MEDIO ALCOHOL

ISOAMILICO/ $CHCl_3$.

Puesto de manifiesto la existencia de un complejo ternario Hg(II)/NX/DFG en el disolvente considerado, se ha procedido al estudio del efecto del pH_e en la formación del complejo, a fin de establecer el pH_e de formación óptimo y su selección para sucesivas experiencias, de manera que a ese pH exista máxima diferencia de absorbancia, a la longitud de onda analítica, entre el reactivo y el complejo mercurico, es decir, en condiciones de máxima sensibilidad espectrofotométrica.

Procedimiento:

Se miden a 590 nm las absorbancias producidas por extractos del sistema ternario Hg(II)/NX/DFG en medio alcohol isoamílico/ $CHCl_3$, a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la considerada en IV.8.2.
- b) Fase acuosa: 1,0 ml de Hg(II) 10^{-3} M; 2,0 ml de NX 10^{-3} M y 10,0 ml de solución reguladora $CitH-PO_4HNa_2$ de pH_R variable, con posterior dilución a 25,0 ml con agua destilada. En todas las experiencias se utilizan cubetas de 1 cm de paso óptico provistas de tapón esmerilado, utilizando como blanco espectrofotométrico el reactivo preparado en las mismas condiciones que las soluciones de complejo.

En la fig. 51 se representa la variación de la absorban-
cia a 590 nm en función del pH_e de extractos del complejo $Hg(II)/NX/$ -
DFG en el disolvente considerado. En ella se observa que el hábito de la
curva obtenida es similar al obtenido para los alcoholes isoamílico; butí
lico e isobutílico, considerado en IV.2.5.

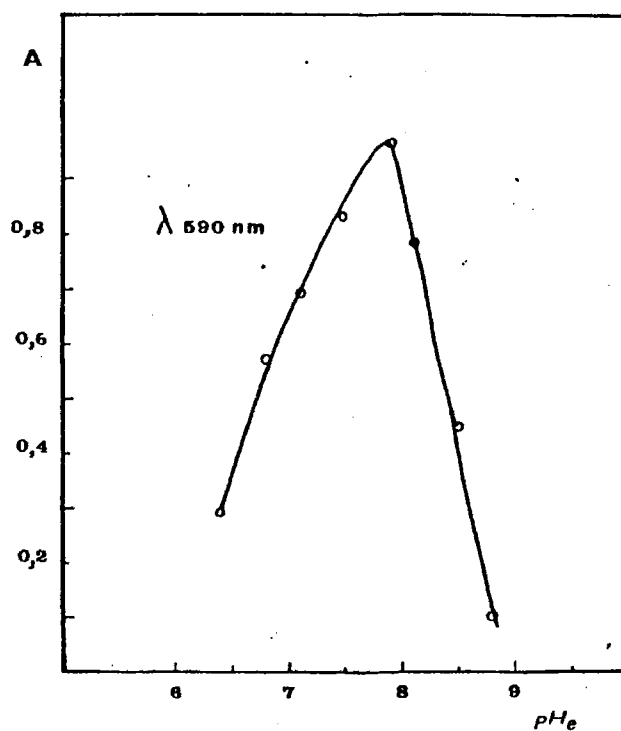


Fig. 51. Influencia del pH.

También de la fig. 51 se advierte que la formación del complejo tiene lugar a pH_e próximos a 6,0 para destruirse posteriormente a pH_e próximos a 9,0, siendo el pH_e óptimo de formación de 8,0.

Del comportamiento con el pH_e del complejo en el sistema extractante - isoamílico/ CHCl_3 - en los alcoholes considerados en III.3.3. (ver tabla XVI), se sigue que la reacción de formación del complejo $\text{Hg(II)}/\text{NX}/\text{DFG}$ es selectiva con el pH, dependiendo claramente esta selectividad de la naturaleza del disolvente o mezcla de disolventes utilizados en su extracción, pudiéndose establecer que el pH_e óptimo espectrofotométrico es característico para cada alcohol, bien sea puro o constituyente de un sistema mixto.

En posteriores experiencias se elige como pH de trabajo el considerado como óptimo, es decir, $\text{pH}_e = 8$, obtenido a partir de la solución reguladora $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$ de $\text{pH}_R = 7,3$.

IV.8.7. - ESTUDIOS CINETICOS

IV.8.7.1. - INFLUENCIA DEL TIEMPO

Se ha llevado a cabo un estudio del efecto del tiempo en los espectros de absorción del sistema NX/DFG y $\text{Hg(II)}/\text{NX}/\text{DFG}$ en extractos del sistema alcohol isoamílico/ CHCl_3 .

Procedimiento:

Se obtienen los espectros de absorción, en la región del visible, del sistema NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG a temperatura ambiente, en la mezcla alcohol isoamílico/CHCl₃, a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la utilizada en IV.8.2.
- b) Fase acuosa: 0,5 ml de Hg(II) 10^{-3} M; 1,0 ml NX 10^{-3} M y 10,0 ml de disolución reguladora de $\text{pH}_R = 7,3$, con posterior dilución en todos los casos a 25,0 ml con agua destilada. En todas las experiencias se han protegido de la luz las disoluciones que contienen el reactivo y el complejo, utilizando en la obtención de dichos espectros cubetas de 1 cm de paso óptico provistas de tapón esmerilado, considerando al aire como blanco espectrofotométrico. Se considera como tiempo cero ($t = 0$), al inmediato después de obtener los extractos orgánicos.

De los espectros de absorción obtenidos en el disolvente mixto alcohol isoamílico/CHCl₃ según el procedimiento expuesto, se observa:

- a) Que el sistema NX/DFG, mantiene constantes los valores de la absorbancia con el tiempo, en el intervalo de longitudes de onda considerado, al menos durante los 100 primeros minutos, considerados desde un punto de vista práctico, no observándose variaciones significativas por efecto de la temperatura.

b) Que el sistema Hg(II)/NX/DFG , mantiene constantes los valores de la absorbancia a 590 nm, al menos durante los 100 primeros minutos considerados desde un punto de vista práctico, a temperaturas iguales o inferiores a 18° C.

Sin embargo, a medida que se incrementa la temperatura se observan cambios espectrales significativos en el tiempo considerado.

A este respecto en la fig. 52 se muestra la evolución del sistema Hg(II)/NX/DFG en el disolvente considerado a 23° C. En estos espectros puede advertirse que este sistema muestra un claro efecto hipocrómico con el tiempo a 590 nm, tomando como referencia $t = 0$.

También puede observarse la presencia de un punto isobético considerado al realizar el estudio comparativo de los espectros de absorción de los sistemas Hg(II)/NX/DFG y NX/DFG a pH_e constante expuesto en IV.8.4., este comportamiento puede indicar, en principio, que el complejo se descompone con el tiempo en Hg(II) ; NX y DFG por un proceso de autodisociación provocado por la temperatura, no siendo significativo, en virtud de lo expuesto en el apartado a) de este capítulo, la disociación del par iónico $\text{NXH}_m^{n-} \parallel (\text{DFGH}^+)_n$ por efecto de la temperatura.

En este mismo sentido en la fig. 53 se muestra la influencia del tiempo, a 590 nm, en el comportamiento del complejo en el disolvente considerado, a 18, 20 y 23° C. En ella se puede observar la inercia química con el tiempo a 18° C del sistema en cuestión; no obstante

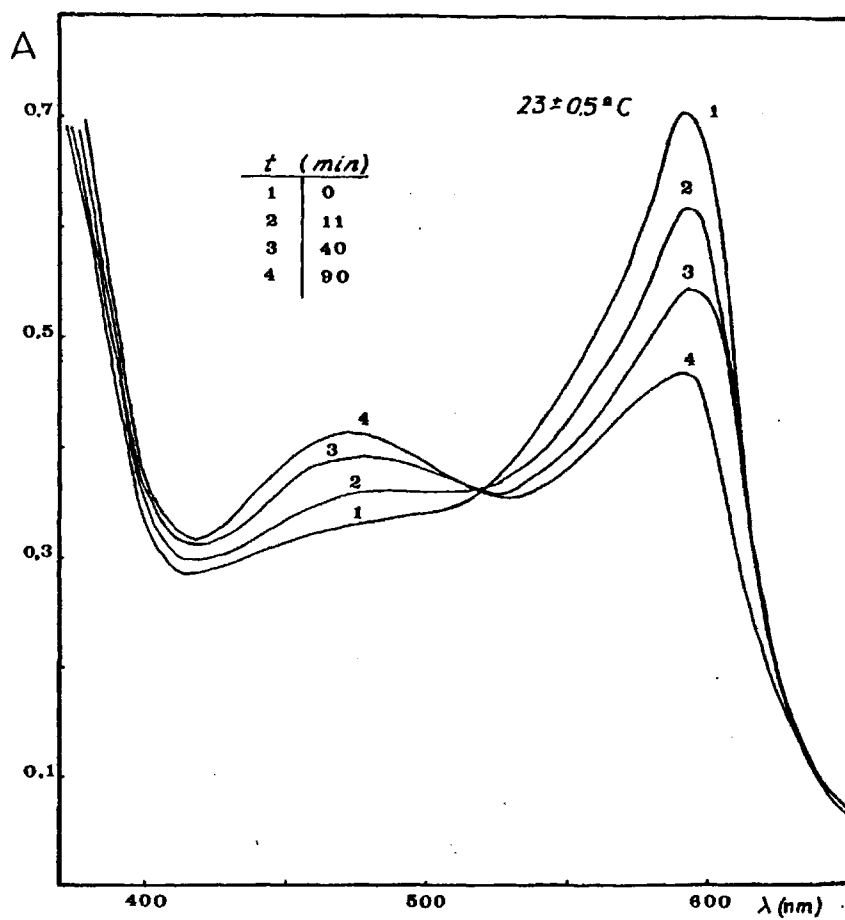


Fig. 52. Influencia del tiempo.

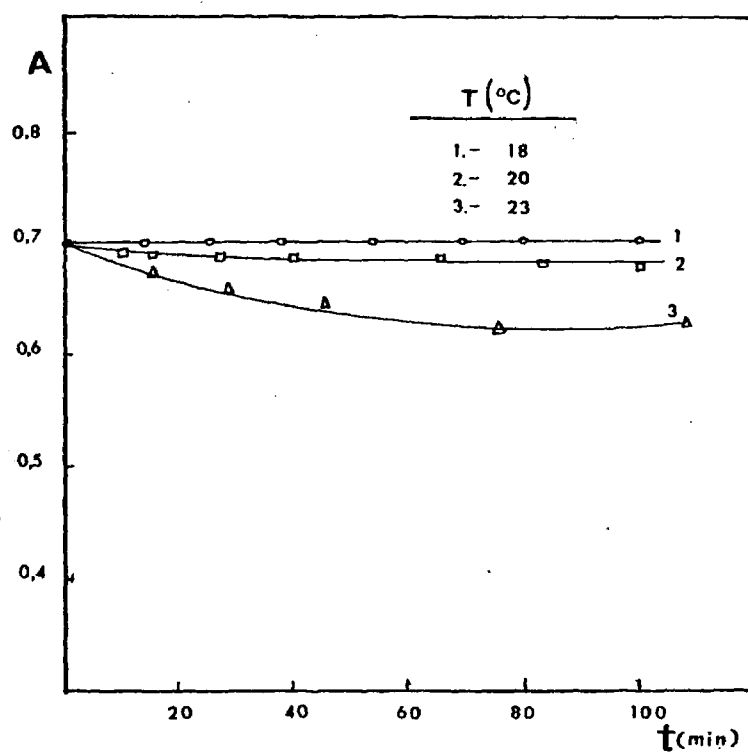


Fig. 53. Influencia del tiempo y la temperatura.

te se observa que a medida que aumenta la temperatura, la demolición del complejo es tanto más importante, análogamente a como sucedía en el caso de los alcoholes.

De todos lo anteriormente expuesto se deduce que la reacción de formación del complejo Hg(II)/NX/DFG no es influenciada por el tiempo a temperaturas iguales o inferiores a 18°C , siendo significativo el efecto producido por temperaturas superiores, tanto mayor cuanto mayor sea la temperatura.

A este respecto, se procede como en el caso de la extracción en medios alcohólicos, expuesto en IV.3.1., a fin de que el efecto de la temperatura no sea sensible, consiguiendo así una eficiente reproducibilidad en experiencias posteriores.

IV.8.7.2. - INFLUENCIA DE LA LUZ

Se ha llevado a cabo un estudio espectrofotométrico de la influencia que ejerce la exposición directa a la luz solar de extractos que contienen los sistemas NX/DFG y Hg(II)/NX/DFG , en el sistema alcohol isoamílico/ CHCl_3 , procediéndose en condiciones experimentales iguales a IV.8.7.1.

De las experiencias efectuadas se deduce que ambos sistemas siguen un comportamiento igual al expuesto en IV.8.7.1., siendo, por tanto nulo, el efecto de la exposición directa a la luz solar para un

tiempo de exposición que cubre el intervalo de 0-2 horas.

IV.8.7.3. - INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Se ha seguido un estudio espectrofotométrico de la influencia que ejerce la temperatura en la estabilidad de los extractos que contienen los sistemas XN/DFG y Hg(II)/NX/DFG, en medio alcohol isoamílico/CHCl₃.

De las experiencias realizadas ya se ha hecho un breve comentario en IV.8.7.1. y IV.8.7.2., en donde se pone de manifiesto la descomposición del complejo extraído a temperaturas superiores a 18°C, siendo ésta tanto más rápida cuanto mayor es la temperatura, de ahí - que se recurra a termostatizar tanto las soluciones acuosas originales, como las soluciones de DFG en el disolventes considerados.

El mecanismo de la descomposición del complejo a la vista de los espectros de absorción representados en la fig. 52, puede, en principio, expresarse por la ecuación química expuesta en IV.3.3.; estando el ión Hg(II) formando parte de un compuesto aminado con la especie básica de la DFG, favorecido a temperaturas mayores de 18°C.

IV.8.7.4. - ESTUDIO DE LA INLUENCIA DEL EXCESO DE REACTIVO Y AGENTES ESTABILIZANTES EN LA DESCOMPOSICION DEL SISTEMA TERNARIO $Hg(II)/NX/DFG$.

A la vista de anteriores experiencias, en las que se ha pueg to de manifiesto la paulatina destrucción del complejo por efecto de la temperatura, se han realizado ensayos, a fin de evitar este efecto, mediante el empleo de agentes estabilizantes de uso común, como son la gelatina, agar-agar, goma arábica, etc. También se ha estudiado la influencia que pueda tener la utilización de un exceso de reactivo con el mismo fin.

A. - Efecto de la gelatina, goma arábica y agar-agar

De las experiencias efectuadas se deduce que el comportamiento observado en los tres casos considerados es diferente; por una parte utilizando tanto goma arábica, disuelta en el disolvente extractante al 1 %, como gelatina, disuelta en el disolvente extractante y saturada en agua (previa fusión durante 5 minutos con posterior filtración, etc), al 1,2 y 2,4 %, no conduce a ningún resultado positivo. Por otra parte, en el caso del agar-agar disuelto en el disolvente, se observa una clara disminución de la absorbancia a $t = 0$ respecto a las experiencias en ausencia de ella, lo cual indica que no solo no estabiliza al complejo a la temperatura de trabajo sino que produce un claro efecto hipocrómico en el complejo, sobre la banda de absorción a 590 nm, debido bien a su naturaleza o a posibles impurezas.

B. - Efecto del exceso reactivo

De las experiencias efectuadas, en las que se ha variado la concentración de NX, de manera que la relación sea igual a 2, 4 y 8 se deduce que a temperatura de trabajo no se inhiben las disociaciones observadas de una manera total, si bien a medida que la relación $Hg(II)/NX$ aumenta las disociaciones disminuyen parcialmente. Este comportamiento era lógico de suponer ya que al trabajar en exceso de NX (efecto de ión común) se inhiben las disociaciones; no obstante el efecto de la temperatura predomina sobre el exceso de reactivo.

IV.8.8. - ESTUDIO DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL SISTEMA NX/DFG Y $Hg(II)/NX/DFG$ EN ALCOHOL ISOAMILICO/ $CHCl_3$.

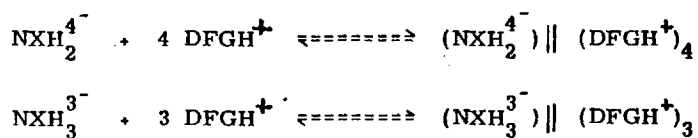
Se ha estudiado la composición del complejo o complejos formados entre el ión $Hg(II)$ y el NX en presencia de DFG en medio alcohol isoamílico/ $CHCl_3$, por el método de la razón molar, variaciones continuas y de la línea recta. También se propone a la vista de los resultados experimentales y datos proporcionados por la bibliografía la posible estequiometría del sistema NX/DFG.

IV.8.8.1. - ESTEQUIOMETRIA DEL SISTEMA NX/DFG

Ya se ha comentado en el capítulo IV.4.1. los requisitos indispensables para la extracción de las especies aniónicas del NX.

En este sentido y a la vista de los espectros de absorción de la fig. 45 se pueden asignar los máximos de absorción a 465 y 590 nm a las especies del NX: NXH_3^{3-} y NXH_2^{4-} respectivamente, análogamente como sucedía en el caso de los alcoholes, por formación de pares iónicos con la especie catiónica de la DFG.

Por tanto, la estequiometría del sistema NX/DFG será el resultado de la reacción de neutralización de las cargas negativas residuales existentes en las especies del NX: NXH_3^{3-} y NXH_2^{4-} y conjugadas de ambas, y el catión DFGH^+ , pudiéndose entonces formular la formación de los correspondientes pares iónicos como:



que fundamentalmente serían los responsables de los máximos de absorción a 590 y 465 nm respectivamente.

La presencia del disolvente considerado, con una constante dieléctrica menor, favorecerá con respecto a los alcoholes, la extracción de los pares iónicos formados de acuerdo con la ecuación de Fuoss, comentada en capítulos anteriores.

IV.8.8.2. - ESTEQUIOMETRIA DEL SISTEMA Hg(II)/NX

IV.8.8.2.1. - METODO DE LA RAZON MOLAR

Procedimiento:

Se miden a 590 nm las absorbancias producidas por extractos del sistema Hg(II)/NX/DFG en medio alcohol iso-amílico, a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la considerada en IV.8.2.
- b) Fase acuosa: Se mantiene constante la concentración de NX $1,0 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$ y se varía de la de Hg(II) desde 0,10 a $1,6 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$, utilizando como regulador del pH $10,0 \text{ ml}$ del sistema regulador $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$ de $\text{pH}_R = 7,3$, con posterior dilución a $25,0 \text{ ml}$ con agua destilada. En todas las experiencias se utilizan cubetas de 1 cm de paso óptico provistas de tapón esmerilado, siendo el blanco espectrofotométrico el reactivo en las mismas condiciones que las muestras.

En la fig. 54 se representan las absorbancias medidas a 590 nm frente a la concentración de Hg(II). En ella se pone de manifiesto la existencia de un punto de corte correspondiente a la razón molar -0,92-, después de extrapolar en este diagrama los tramos iniciales y finales. De lo expuesto se deduce la existencia de un complejo entre el ión Hg(II) y el NX de composición 1:1.

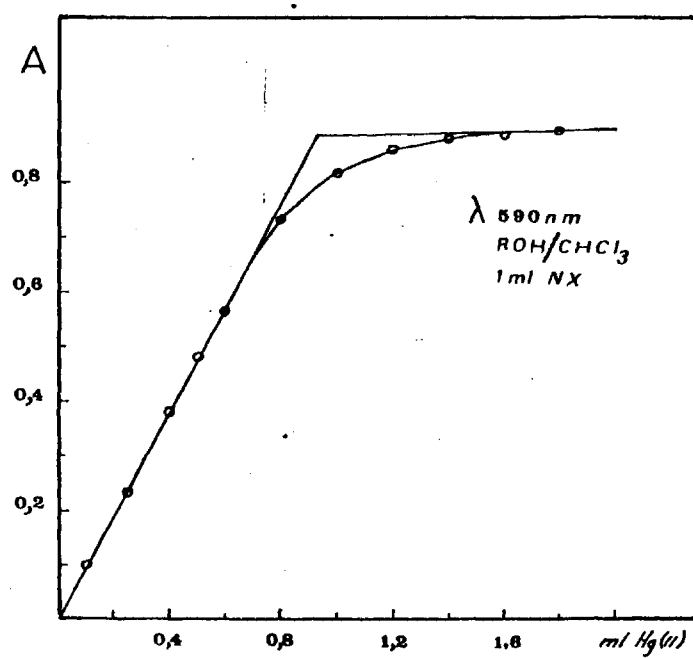


Fig. 54. Diagrama de la razón molar.

Si se observa el diagrama expuesto en la fig. 54 con el considerado en la fig. 38 para el caso de los alcoholes, se puede deducir que en el caso del alcohol isoamílico/ CHCl_3 existe una menor disociación del complejo que en el caso de los alcoholes estudiados anteriormente, ya que mientras en aquel caso no existe una saturación real en presencia de Hg(II) en exceso; sin embargo, en el caso que nos ocupa en exceso de Hg(II) la saturación a la que aludíamos anteriormente tiene lugar. Este comportamiento diferente era lógico de esperar debido a que los disolventes considerados en uno y otro caso, poseen valores diferentes de la constante dieléctrica, que evidentemente afectan a la disociación del complejo extraído.

IV. 8. 8. 2. 2. - METODO DE VARIACIONES CONTINUAS

Procedimiento:

Se miden a 590 nm las absorbancias producidas por extractos del sistema $\text{Hg(II)}/\text{NX}/\text{DFG}$ en medio alcohol isoamílico/ CHCl_3 , a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición similar a la utilizada en IV. 8. 2.
- b) Fase acuosa: Se mantiene constante la concentración total de Hg(II) y NX, para lo cual se varía la concentración de Hg(II) y NX desde 0,0 a 1,4 ml de soluciones 10^{-3}M , utilizando como regulador de pH 10,0 ml del sistema $\text{CitH}-\text{PO}_4\text{HNa}_2$ de $\text{pH}_R = 7,3$ con posterior di-

lución en todos los casos a 25,0 ml con agua destilada. -
En todas las experiencias se utilizan cubetas de 1 cm de
paso óptico, utilizando como blanco espectrofotométrico -
el aire.

De las experiencias efectuadas, se muestra en la fig. 55
el diagrama de variaciones continuas aplicado a sistemas de dos fases -
(73). En él se representan las absorbancias a 590 nm frente a la fracción
molar de Hg(II); en este diagrama puede observarse que las rectas extra
poladas cuando se opera en exceso de NX y Hg(II) se cortan en un punto
de composición Hg(II)/NX = 0,96, es decir, la estequiometría correspon-
diente a la formación del complejo en los disolventes considerados es si-
milar a la obtenida por el método de la razón molar, es decir, en am-
bos casos la estequiometría encontrada es Hg(II): NX = 1:1.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos al tra-
bajar en presencia de alcoholes, se advierte que en medio alcohol isoamf
lico/CHCl₃ se favorece la formación del complejo de estequiometría 1:1,
sin que se ponga de manifiesto otro tipo de estequiometría como en el ca
so de los alcoholes, en que tenían lugar la extracción de dos tipos de -
complejos de composición 1:1 y 1:2. Así pues, mediante un cambio en la
reacción de formación de complejos por extracción en un determinado di-
solvente o mezcla de disolventes, evitando que se den procesos a veces
indeseables.

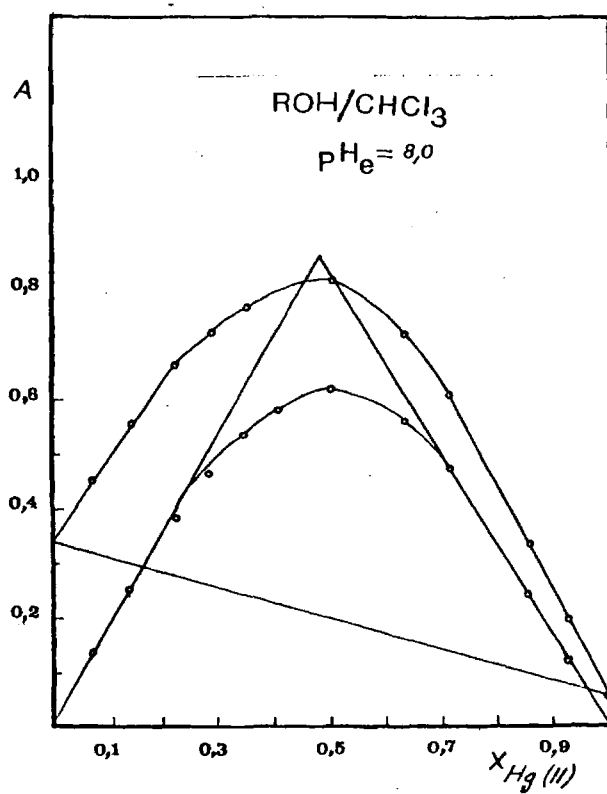


Fig. 55. Diagrama de variaciones continuas.

IV.8.8.2.3. - METODO DE LA LINEA RECTA

Procedimiento:

Es análogo al expuesto en el capítulo IV.8.8.2.1.

De las experiencias realizadas, se muestran en la fig. 56 los valores de $1/A$ frente a $1/V^n$ para diferentes valores de n (0,5; 1; 2; 3).

De la mencionada representación se deduce la presencia de una línea recta, cuando n toma el valor de 1, mientras que para los otros valores el hábito no es lineal.

Los resultados obtenidos por este método coinciden con los obtenidos por el método de la razón molar y el de variaciones continuas, a partir de los cuales se puede concluir en que la estequiometría de la formación de complejos entre el ión $Hg(II)$ y el NX en presencia de DFG es del tipo $M:L = 1:1$.

IV.8.8.3. - ESTEQUIOMETRIA DEL SISTEMA $Hg(II)/DFG$

En el capítulo IV.8.5 se ha puesto de manifiesto la existencia de un complejo ternario entre las especies $Hg(II)$ y NX en presencia de DFG, en medio alcohol isoamílico/ $CHCl_3$. En este complejo el NX actuaría como ligando principal y la forma no protonada de la DFG de segundo ligando.

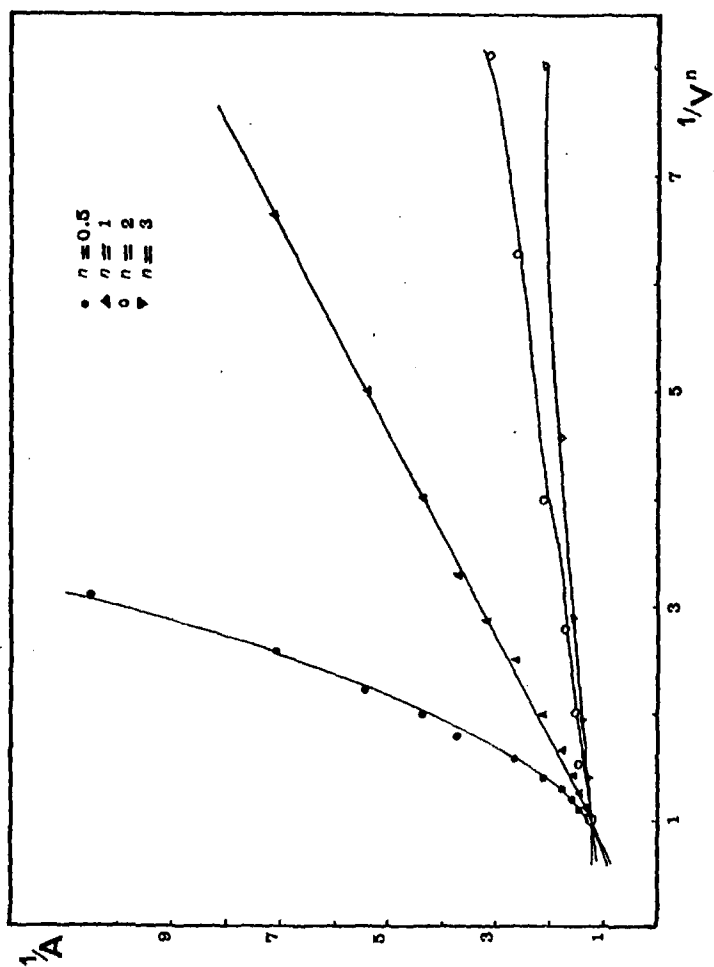


Fig. 56. Diagrama de la línea recta.

Así pues, una vez conocida la estequiometría entre el ión Hg(II) y el NX, se expone a continuación el estudio de la composición de este complejo binario en relación al segundo ligando, es decir, a la especie básica de la DFG.

Para llevar a cabo este estudio se ha utilizado el método del desplazamiento químico de Babko (77) y el de la línea recta.

IV.8.8.3.1. - METODO DEL DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO

En esencia, este método consiste en desplazar el equilibrio de formación de complejos mediante cualquiera de las especies que intervienen en su composición hasta la inhibición de las disociaciones por efecto del ión común.

A partir de lo expuesto, puede ser calculada la estequiometría de la reacción de formación de complejos en relación a la especie que desplaza el equilibrio mediante el cálculo de la pendiente de la representación gráfica de la variación del $\log \frac{A_x}{A_m - A_x}$ en función del logaritmo de la concentración de la especie que desplaza el equilibrio y cuya estequiometría se quiere conocer respecto a las demás especies que forman el complejo. Evidentemente el resto de las variables de la reacción deben permanecer constantes.

En la representación gráfica anteriormente mencionada, A_x es denominada "Absorbancia de mezcla" y A_m , la absorbancia cuando se alcanza la saturación en exceso de reactivo, a la longitud de onda de trabajo.

Particularizando para el sistema que aquí se estudia, A_x es la absorbancia de mezclas de soluciones en las que se ha mantenido constante la concentración de todas las variables de la reacción y se ha variado únicamente la cantidad de DFG disuelta en el disolvente mixto al cohol isoamílico/ CHCl_3 , según el procedimiento expuesto en IV.8.5. y a partir de los datos experimentales expuestos en el fig. 50.

En la fig. 57 se ha representado la variación de $\log \frac{A_x}{A_m - A_x}$ en función de $\log g_{\text{DFG}}$ disueltos en 4,5 ml del disolvente considerado. De esta representación se obtiene una línea recta de pendiente igual a 1,25.

De lo anteriormente expuesto se deduce que la estequiometría del complejo Hg(II)/NX/DFG es 1:1:1.

IV.8.8.3.2. - METODO DE LA LINEA RECTA

Procedimiento:

Es análogo al expuesto en IV.8.5., cuyos datos experimentales se encuentran expuestos en la fig. 50.

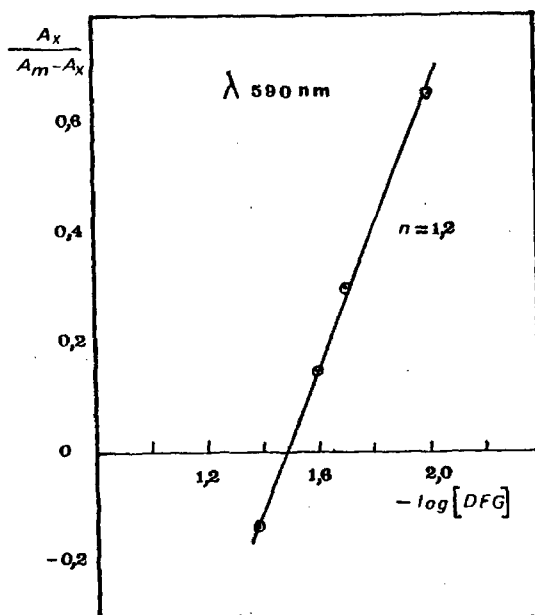


Fig. 57. Diagrama del método del desplazamiento del equilibrio.

De las experiencias efectuadas se muestran en la fig. 58 los valores de $1/A$ frente a $(g_{DFG})^n$ para diferentes valores del parámetro n . Debido a que los valores de $1/(g_{DFG})^n$ resultan demasiado grandes o demasiado pequeños para algunos valores de n , se han multiplicado o dividido aquellos valores por potencias de 10, a fin de mantener la misma escala para los diferentes valores de n estudiados.

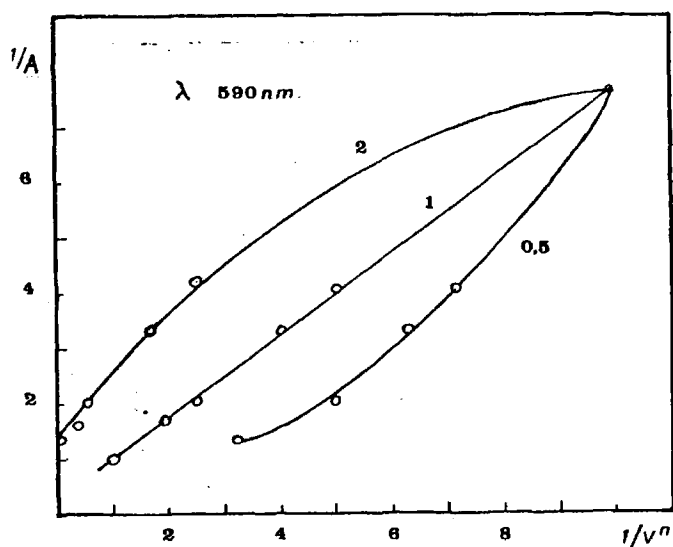


Fig. 58. Diagrama de la línea recta.

De la representación de la fig. 58 se deduce la presencia de una línea recta cuando n toma el valor de 1 ($n = 1$), mientras que para los otros valores el hábito no es lineal.

Los resultados obtenidos por este método coinciden con los obtenidos al aplicar el método del desplazamiento del equilibrio, a partir de los cuales se puede concluir que la estequiometría de la formación del complejo ternario Hg(II)/NX/DFG es del tipo $\text{M:L:L}' = 1:1:1$, donde M, L y L' son las especies Hg(II) , NX y DFG respectivamente.

IV.8.9. - CARACTERISTICAS DEL COMPLEJO Hg(II)/NX/DFG EN MEDIO
ALCOHOL ISOAMILICO/CHCl₃

IV.8.9.1. - CALCULO DE LA ABSORTIVIDAD MOLAR

Se ha calculado la absortividad molar del complejo ternario formado entre el ión Hg(II) y los ligandos NX y DFG, a la longitud de onda de 590 nm, y en las condiciones óptimas de pH. El valor experimental obtenido ha sido calculado a partir del diagrama de la razón molar, por aplicación directa de la ley de Beer; una vez realizados los cálculos pertinentes el valor obtenido, expresado como Hg(II), resultado ser:

$$\epsilon = 2,3 \times 10^4 \text{ l x mol}^{-1} \text{ x cm}^{-1}$$

IV.8.9.2. - CALCULO DEL GRADO DE DISOCIACION Y CONSTANTE DE
FORMACION APARENTE

Se ha calculado el valor del grado de disociación aparente del complejo Hg(II)/NX/DFG, α , expresado en tanto por ciento, así como el valor de la constante de formación aparente, calculado a partir del diagrama de variaciones continuas, ya que por tratarse de un complejo con una ionización importante, conduce a resultados más fidedignos que los proporcionados por el método de la razón molar.

Los valores del grado de disociación y constante de formación, K_{ML} , vienen dados por las expresiones:

$$K_{ML} = \left[\frac{[Hg(II) - NX]}{[Hg(II)] [NX]} \right]_{DFG} = \frac{1 - \alpha}{c_0 \alpha^2}$$

$$= \frac{A_{max} - A_{ex}}{A_{max}}$$

y han sido calculados a partir de c_0 = concentración de complejo en condiciones de no disociación; A_{max} = absorbancia máxima teórica correspondiente a la estequiometría del complejo en condiciones de no disociación y A_{ex} = absorbancia experimental que corresponde al punto estequiométrico en condiciones de disociación.

Los resultados numéricos obtenidos al aplicar las dos expresiones expuestas anteriormente han sido:

$$K_{ML} = 3,4 \times 10^5 \text{ (mol/l)}^{-1}$$

$$\alpha = 28 \% (c_0 = 2,7 \times 10^{-5} M)$$

En este sentido hay que constatar que la expresión que regula la formación del complejo ternario entre el ión Hg(II) y las especies NX y DFG, ha sido simplificada, teniendo en cuenta solamente la participación de las especies Hg(II) y NX; si bien una expresión más rigurosa -

tendría que contemplar la presencia de DFG, que en la mencionada expresión se advierte fuera del paréntesis donde se encuentran expuestas todas las demás especies que forman el complejo. Una situación análoga se ha considerado en el caso de los alcoholes expuesta en IV.5.2.

IV.8.10. - INFLUENCIA DEL EFECTO DEL EXCESO DE REACTIVO EN LA EXTRACCION DEL COMPLEJO

Se ha estudiado el efecto del exceso del reactivo (NX) - en la extracción del complejo Hg(II)/NX/DFG en medio alcohol isoamílico/CHCl₃, manteniendo constantes el resto de las variaciones de la reacción, a fin de evitar las posibles disociaciones del complejo, por efecto del ión común, siendo éste el NX.

Procedimiento:

Se miden a 590 nm las abosrbancias producidas por extractos del complejo Hg(II)/NX/DFG en medio alcohol - isoamílico/CHCl₃, a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la considerada en IV.8.2.
- b) Fase acuosa: Se mantiene constante la concentración de Hg(II), (0,5 ml 10⁻³M), y se varía la NX desde - 0,50 a 4,0 ml 10⁻³M, regulando el pH con 10 ml del sistema CitH-PO₄HNa₂ de pH_R = 7,3, con posterior dilución de todas las muestras a 25,0 ml con agua -

destilada. En todas las experiencias se utilizan cubetas de 1 cm de paso óptico, utilizando como blanco - espectrofotométrico el reactivo en las mismas condiciones que las disoluciones de complejo.

En la fig. 59 se han representado los valores de las absorbancias a 590 nm, frente a la relación $\text{Hg(II)}/\text{NX}$. En ella se puede observar un incremento progresivo de la extracción, ya que aumentan progresivamente los valores de la absorbancia, a medida que aumenta la relación $\text{Hg(II)}/\text{NX}$, es decir, a medida que se opera en concentraciones de NX mayores. También se observa que a partir de una relación $\text{Hg(II)}/\text{NX}$ igual o mayor que 6, el valor de la absorbancia permanece constante.

De lo expuesto se deduce que la extracción aumenta, como era lógico esperar, a medida que aumenta la concentración de NX, hasta un punto en que la extracción ya no se mejora.

Por otra parte, el hábito de la fig. 59 es similar al obtenido cuando se trabaja en exceso de DFG (ver fig. 50), es decir, en la extracción del complejo $\text{Hg(II)}/\text{NX}/\text{DFG}$, el rendimiento de la misma puede ser mejorada por dos mecanismos diferentes, bien aumentando la concentración de DFG en el disolvente extractante, o bien la de NX en el disolvente original.

Si se recurre a las expresiones teóricas expuestas en el cap. IV.1. como (XX) y (XXI), cualitativamente se deduce que a medida que aumenta la concentración de ligando $(RH)_0$, el parámetro D_M aumenta igualmente, correspondiendo el tramo recto de la fig. 59 al caso en el que $D_M = D_{MR_n}$, definidos en IV.1 por (I) y (XII).

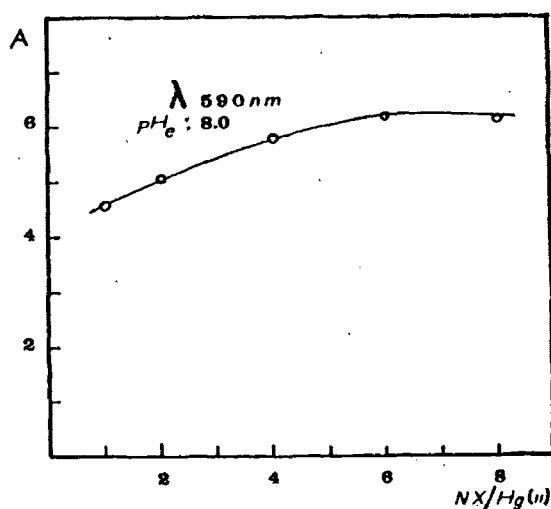


Fig. 59. Influencia del exceso de NX.

En la porción horizontal de la fig. 59 los fenómenos que pueden limitar la amplitud de la extracción serán debidos a la solubilidad intrínseca del quelato en la fase orgánica o a los equilibrios de formación del complejo en la fase acuosa.

De lo expuesto se deduce la conveniencia de trabajar en exceso de NX en una concentración tal que la relación $Hg(II)/NX = 6$, cuando lo que se intente sea separar $Hg(II)$ de la presencia de otros iones. Por otra parte, si se pretende determinar $Hg(II)$ espectrofotométricamente en exceso de reactivo, aunque se logra una mayor sensibilidad, sin embargo la selectividad vendría disminuida si la determinación se realiza en presencia de otros iones, ya que se favorecería la extracción de los mismos, con la subsiguiente interferencia química.

En este sentido se ha calculado el valor de la absortividad molar del complejo ternario $Hg(II)/NX/DFG$, teniendo en cuenta el exceso de reactivo extractante, resultando un valor:

$$\epsilon = 3,1 \times 10^4 \text{ l x mol}^{-1} \text{ x cm}^{-1}$$

expresado como $Hg(II)$, siendo la relación $Hg(II)/NX \geq 6$. Este valor resulta ser ligeramente superior al obtenido en el cap. IV.8.9.1., como era de esperar, ya que por efecto de ión común las disociaciones han sido inhibidas.

IV.8.11. - CALCULO DEL PORCENTAJE DE EXTRACCION Y COEFICIENTE DE PARTICION DEL NX Y DEL ION Hg(II) EN FUNCION DEL pH: PARAMETROS DE EXTRACCION

IV.8.11.1. - CALCULO DEL PORCENTAJE DE EXTRACCION DEL NX EN FUNCION DEL pH

Se ha llevado a cabo un estudio de la influencia del pH - en el rendimiento de la extracción del NX en forma de par iónico con la especie catiónica de la DFG, con anterior disolución de este amina en alcohol isoamílico/ CHCl_3 , siendo los valores de pH a los que se hace referencia los resultantes de la fase acuosa final, una vez realizada la operación de extracción, y que se designa por pH_e .

Las experiencias encaminadas a calcular el rendimiento de la extracción se realizan partiendo de los extractos acuosos resultantes de la extracción, según el siguiente método espectrofotométrico:

Procedimiento:

Se llevan a cabo diversas extracciones a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la utilizada en IV.8.2.
- b) Fase acuosa: Solución A: 1,1 ml de $\text{NX } 10^{-3}\text{M}$ y 3,0 ml de solución reguladora $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$ de pH_R variable, con posterior dilución a 10,0 ml con agua destilada.

Una vez realizada la extracción se toman 3,0 ml del extracto acuoso resultante de la solución A, con posterior adición del volumen necesario de solución reguladora $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$ de pH_R variable hasta conseguir un $\text{pH} = 7,3$. En todos los casos la dilución se realiza a 10,0 ml con agua destilada, rotulándose todas estas soluciones como solución B.

Los porcentajes de extracción se calculan midiendo las absorbancias de las soluciones B a 580 nm, por comparación con una línea de calibrado patrón de NX construída a $\text{pH} = 7,3$ y que contiene la misma matriz que las soluciones problema (soluciones B).

Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la fig. 60 en la que se han representado los porcentajes de extracción del NX, como par iónico con el ión DFGH^+ , en función del pH_e . En ella se advierte que la extracción tiene lugar a partir de valores de pH_e próximos a 10, aumentando el rendimiento a valores de pH más ácidos. El rendimiento máximo (99 %), tiene lugar a $\text{pH}_e = 7,0$ e inferiores en que la extracción viene limitada por la propia solubilidad del par iónico, resultante entre las especies aniónicas del NX y el ión DFGH^+ , en la fase acuosa, pudiéndose considerar cuantitativa para fines analíticos ($\log D_{\text{NX}} = 2,0$, suponiendo que la relación de extracción, $R = V_{\text{ac}}/V_o = 1$).

Igualmente la extracción se considera despreciable, cuando es menor del 1 % ($\log D_{\text{NX}} = -2,0$); valor que se corresponde con un $\text{pH}_e = 9,5$.

El comportamiento del NX desde el punto de vista de la extracción, es lógico que ocurra como se ha expuesto en la fig. 60, ya que si se recurre al diagrama ácido-base de la DFG expuesto en la fig. 32, a valores de pH_e inferiores a su pK_a , la especie predominante es la $DFGH^+$, que formará los pares iónicos extraíbles en el disolvente considerado; de ahí que la extracción ocurra a valores de pH inferiores a 10.

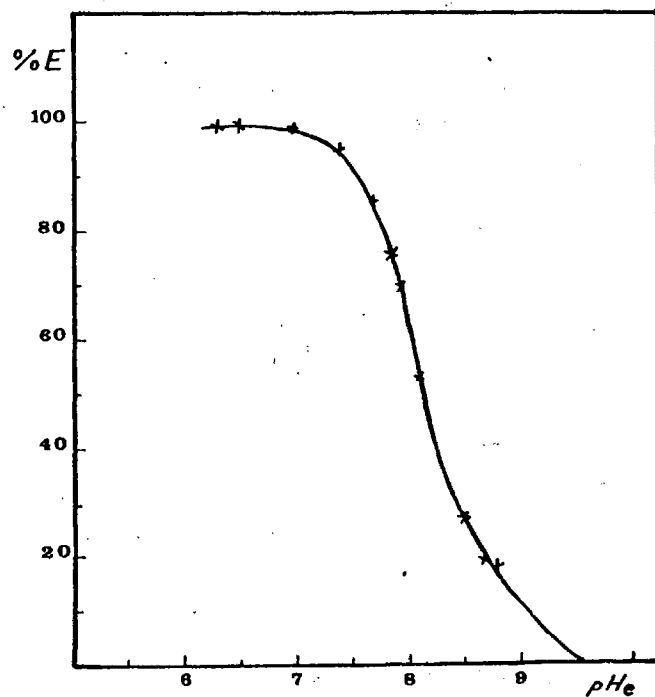


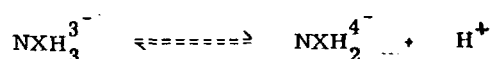
Fig. 60. Curva de extracción del NX.

IV.8.11.2.- CALCULO DEL COEFICIENTE DE PARTICION DEL NX EN
FUNCION DEL pH_e

Se han calculado los coeficientes de distribución del NX, en forma de par iónico con el ión $DFGH^-$, en medio alcohol isoamílico/ $CHCl_3$, a diversos valores de pH_e , a partir de los datos experimentales proporcionados por la curva de extracción representada en la fig. 60 mediante la ecuación (VIII) expuesta en el capítulo IV.1.

En la fig. 61 se ha representado la variación del logaritmo del coeficiente de distribución de NX, $\log D_{NX}$, en función del pH_e . En ella se puede observar que $\log D_{NX}$ es negativo a valores de $pH_e \geq 8,2$ (% E = 50 %), haciéndose positivo a medida que disminuye el pH_e . También en la fig. 61 a valores de $pH_e \geq 7$, $\log D_{NX}$ se hace constante e igual a 2 (% E = 99).

Por otra parte, si se tienen en cuenta los espectros de absorción expuestos en la fig. 45 y según se comentó en el capítulo IV. 8.2., a valores de pH para los que $\log D_{NX} \leq 2$, indican que en la extracción del NX participan al menos dos especies. Estas especies involucradas en la extracción estarían asociadas en forma de par iónico en la fase orgánica con el ión $DFGH^+$ para las que se puede formular el siguiente equilibrio



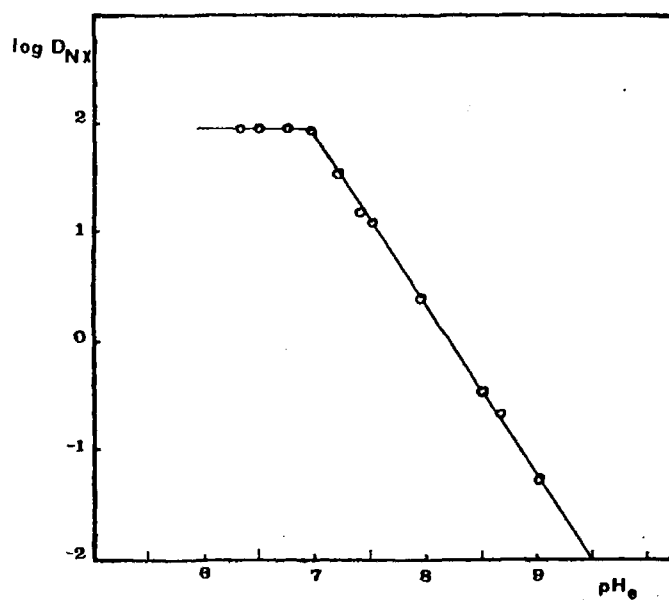


Fig. 61. Distribución del NX con el pH.

También puede llegarse a estos resultados a partir del valor del $pH_{1/2}$, definido en el capítulo IV.1. mediante la expresión (X), y que puede ser evaluado suponiendo un valor dado de $\log D_{NX}$.

En este sentido se ha calculado el $pH_{1/2}$ para dos valores de $\log D_{NX} = f(pH)$; así pues cuando la extracción es máxima $\log D_{NX} = 2$ ($pH_e \leq 7$) y $pH_{1/2} = 8,4$, mientras que a $pH_e = 8,0$, valor del pH óptimo de determinación espectrofotométrica de trazas de Hg(II), $\log D_{NX} = 0,3$ y $pH_{1/2} = 6,7$.

A valores de pH superiores a $pH_{1/2}$ el NX existe fundamentalmente en forma de la especie NXH_2^{4-} en la fase acuosa, mientras que por debajo de este valor de pH existe como NXH_3^{3-} en la fase orgánica en forma de par iónico, lo cual viene a confirmar lo anteriormente expuesto.

IV.8.11.3. - CALCULO DEL PORCENTAJE DE EXTRACCION DEL ION Hg(II) COMO COMPLEJO TERNARIO, EN FUNCION DEL pH

Se ha llevado a cabo un estudio de la influencia del pH en el rendimiento de la extracción del ión Hg(II) en forma de complejo ternario Hg(II)/NX/DFG.

Para llevar a cabo este estudio se elige la relación de concentración $Hg(II)/NX = 2$, que implica trabajar en exceso de reactivo,

ya que según IV.8.8. la estequiometría correspondiente a la formación del complejo Hg(II)/NX en presencia de DFG es 1:1.

Las experiencias encaminadas al cálculo del rendimiento de la extracción se realizan a partir de los extractos acuosos resultantes de la extracción por dos métodos diferentes: espectrofotométrico y potenciométrico.

Método espectrofotométrico

Procedimiento:

Se llevan a cabo diversas extracciones a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la utilizada en IV.8.2.
- b) Fase acuosa: Solución A: 1,0 ml de $\text{Hg(II)} 10^{-3}\text{M}$; 2,0 ml de $\text{NX } 10^{-3}\text{M}$ y 4,0 ml del sistema regulador $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$ de pH_R variable, con posterior dilución a 10,0 ml con agua destilada.

Una vez realizada la extracción se toman dos alícuotas de 1,5 ml del extracto acuoso resultante de la solución A, trabajando indistintamente sobre ambas y que se rotulan como A_1 y A_2 , para cada valor de pH_e estudiado.

Sobre A_1 se añaden: 1,5 de AEDT 0,10 M, a fin de enmascarar el ión Hg(II) presente en la solución, dejando libre el NX ; a continuación se añaden 0,50 ml de $\text{NX } 10^{-3}\text{M}$, regulando el pH a 6,8 con el sistema $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$ de pH_R variable, con posterior dilución a 10,0 ml con agua destilada.

Por otra parte, la solución A_2 se somete al mismo tratamiento que A_1 , dsivo en lo que se refiere a la adición de AEDT.

El rendimiento de la extracción se calcula midiendo las absorbancias a 580 nm de la solución A_2 , siendo el blanco espectrofotométrico la solución A_1 , por comparación con una línea de calibrado patrón construida a pH = 6,8, según (2,5), conservando la matriz de las muestras A_1 y A_2 .

Método potenciométrico

Procedimiento:

Se llevan a cabo diversas extracciones a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la utilizada en IV. 8.2.
- b) Fase acuosa: Solución P : 0,50 ml de $\text{Hg(II)} 10^{-3}\text{M}$; - 1,0 ml de $\text{NX } 10^{-3}\text{M}$ y 10,0 ml del sistema regulador $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$ de pH_R variable, con posterior dilución a 25,0 ml con agua destilada.

Una vez realizada la extracción se toman 3,0 ml del extracto acuoso resultante de la solución P a la que se añaden 0,5 ml de $\text{Hg(II)} 2 \times 10^{-5}\text{M}$, regulando el pH con ácido el pH con ácido nítrico 2N, hasta alcanzar un valor de pH = 1, a fin de que la DFG presente no pueda complejar al ión Hg(II) . En todos los casos todas las muestras se diluyen a 10,0 con agua destilada y que se rotulan como soluciones Q.

Los porcentajes de extracción se calculan a partir de las soluciones Q, por comparación con un método potencio - métrico puesto a punto mediante un electrodo de $\text{SAg}_2(78)$, calibrado previamente con soluciones patrón de Hg(II) que contienen la misma matriz que las soluciones problema.

Los resultados obtenidos tanto por el método espectrofotométrico como por el potenciométrico son comparables y se encuentran resumidos en la fig. 62, en la que se ha representado el porcentaje de Hg(II) extraído en forma de complejo ternario Hg(II)/NX/DFG en función del pH_e , observándose que la extracción tiene lugar a partir de valores de pH_e próximos a 10,0 y aumentando el rendimiento a valores de pH más ácidos. El rendimiento máximo (99 %) tiene lugar a $\text{pH}_e = 6,8$ en que la amplitud de la extracción viene limitada por la propia solubilidad intrínseca del complejo en fase acuosa, pudiéndose considerar cuantitativa para fines analíticos ($\log D_M = 2,0$), suponiendo que la relación de distribución $R = V_{ac}/V_o = 1$.

Así mismo, la extracción se considera despreciable cuando es menor del 1 %, lo que hace que $\log D_M = -2$, a pH_e superiores a 10,5.

IV.8.11.4.- CALCULO DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION DEL ION Hg(II) , D_M , EN FUNCION DEL pH_e

Cuando se realiza la extracción de un ión metálico, interesa conocer la distribución de la cantidad total de ese ión presente en las

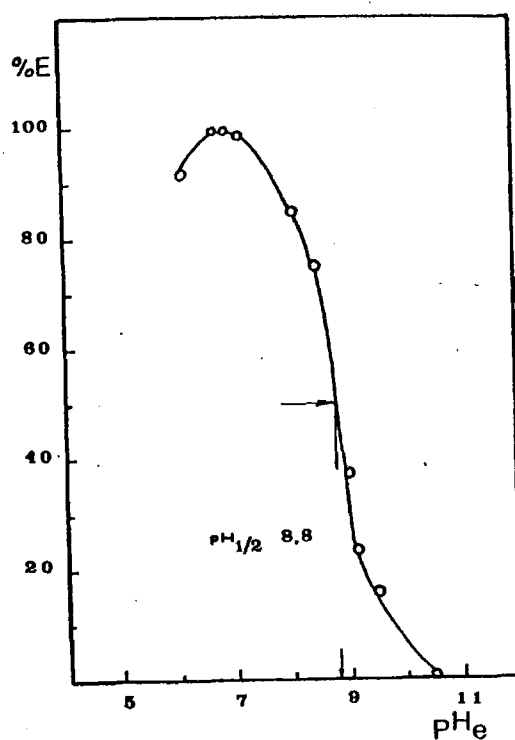


Fig. 62. Curva de extracción del sistema
Hg(II)/NX/DFG.

dos fases, cualquiera que sea la forma química en que se encuentra. Con este fin, se han calculado los coeficientes de distribución totales del ión Hg(II), D_M , en función del pH_e, a partir de los datos experimentales obtenidos en la curva de extracción representada en la fig. 62, aplicando la ecuación (VIII) expuesta en el capítulo IV.1.

En la fig. 63 se ha representado la variación del logaritmo de D_M en función del pH. En ella se puede observar la existencia de una parte lineal dependiente igual a 1,1, valor que corresponde al número de iones H^+ intercambiados con el medio en el proceso de formación del complejo ternario, aportados por el ligando principal, es decir, el $-NX$. También en la fig. 63 se advierte una parte en que $\log D_M$ alcanza un valor máximo, verificándose en este caso que $D_M = D_{ML}$ ($pH_e = 6,8$). A valores de $pH_e \gg 10,5$ la extracción está completamente inhibida.

Asimismo de la fig. 63 se puede obtener el parámetro $-pH_{1/2} = 8,8$, que corresponde a una extracción del quelato del 50 %. A este valor de pH_e , $D_M = 1$ y $\log D_M = 0$. A valores de pH superiores a $pH_{1/2}$ se inhibe la extracción, ya que $\log D_M$ es negativo, mientras que a $pH < pH_{1/2}$ la extracción se mejora considerablemente ($\log D_M > 0$).

IV.8.12. - DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LA CONSTANTE DE EXTRACCION DEL COMPLEJO TERNARIO Hg(II)/NX/-
DFG POR EL METODO DE LIKUSSAR Y BOLTZ EN MEDIO -
ALCOHOL ISOAMILICO/CHCl₃

Se ha determinado la constante de extracción, E_{MR_n} , del complejo ternario Hg(II)/NX/DFG, de estequiometría 1:1, por el método de Likussar y Boltz (75), utilizando el concepto de absorbancia normalizada, a partir de las expresiones expuestas en la tabla XIX, para diferentes estequiometrías de complejos.

La expresión resultante en el caso que se estudia toma la

forma:

$$\log E_{ML} = 0,3010 - \log K - \log Y_{\max} - 2\log(1-Y_{\max})$$

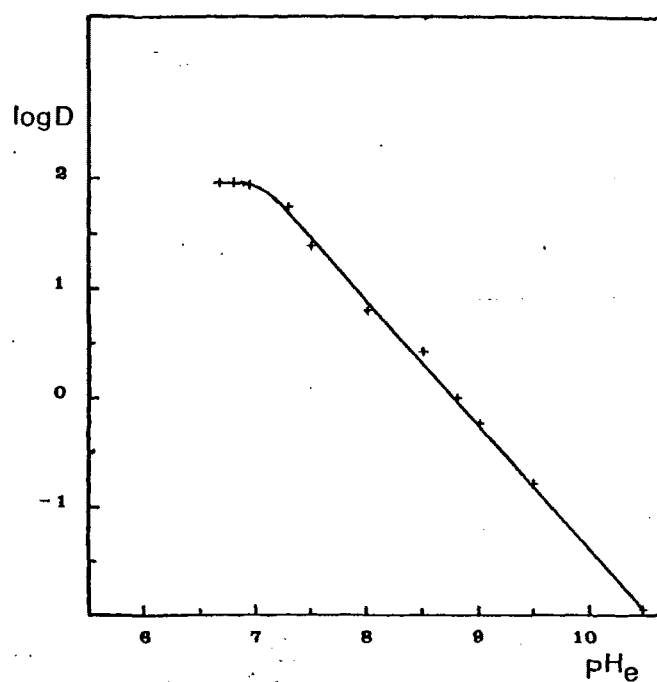


Fig. 63. Distribución del sistema Hg(II)/NX/DFG
con la variación del pH_e.

$$E_{MR} = \left[\frac{[MR]_o}{[M][R]} \right]_{DFG} = 3,2 \times 10^5 \text{ (mol/l)}^{-1}$$

donde Y_{\max} se obtiene a partir del diagrama generalizado de variaciones continuas, expuesto en la fig. 64 y $K = C_M + C_L = 5,6 \times 10^{-5} M$.

En relación a la expresión que regula la constante de extracción del complejo ternario, hay que notar que se ha simplificado, teniendo en cuenta solamente a las especies de Hg(II) y NX; si bien una expresión más rigurosa tendría que contemplar la presencia de DFG, que en la mencionada expresión se advierte fuera del paréntesis donde se encuentran expuestas todas las demás especies que forman el complejo. Una situación análoga se ha considerado en el caso de los alcoholes expuesta en IV.6.

IV.8.13. - MECANISMO DE REACCION

Al no haberse podido aislar en forma de sólido el complejo ternario Hg(II)/NX/DFG, puesto de manifiesto al obtener su espectro infrarrojo, después de evaporar el disolvente en que se encontraba disuelto; se propone en este capítulo un mecanismo posible de la reacción de formación del complejo Hg(II)/NX/DFG, que esté de acuerdo con los datos experimentales expuestos en capítulos anteriores y con los conocimien

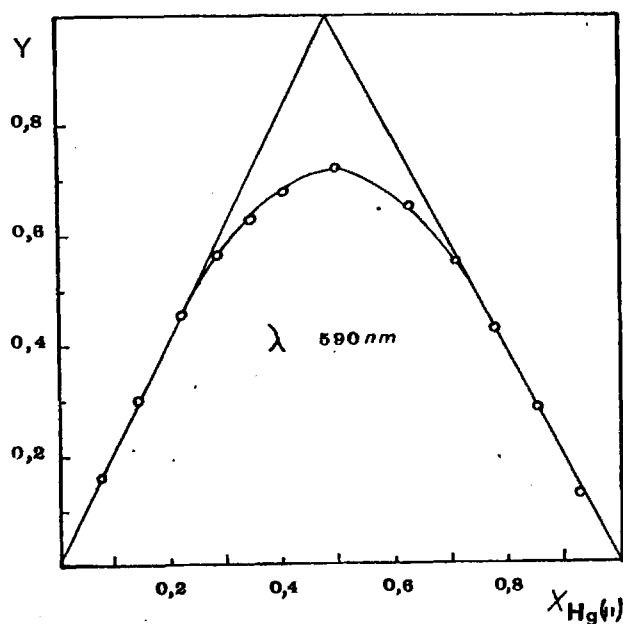


Fig. 64. Diagrama de variaciones continuas
utilizando absorbancias normalizadas.

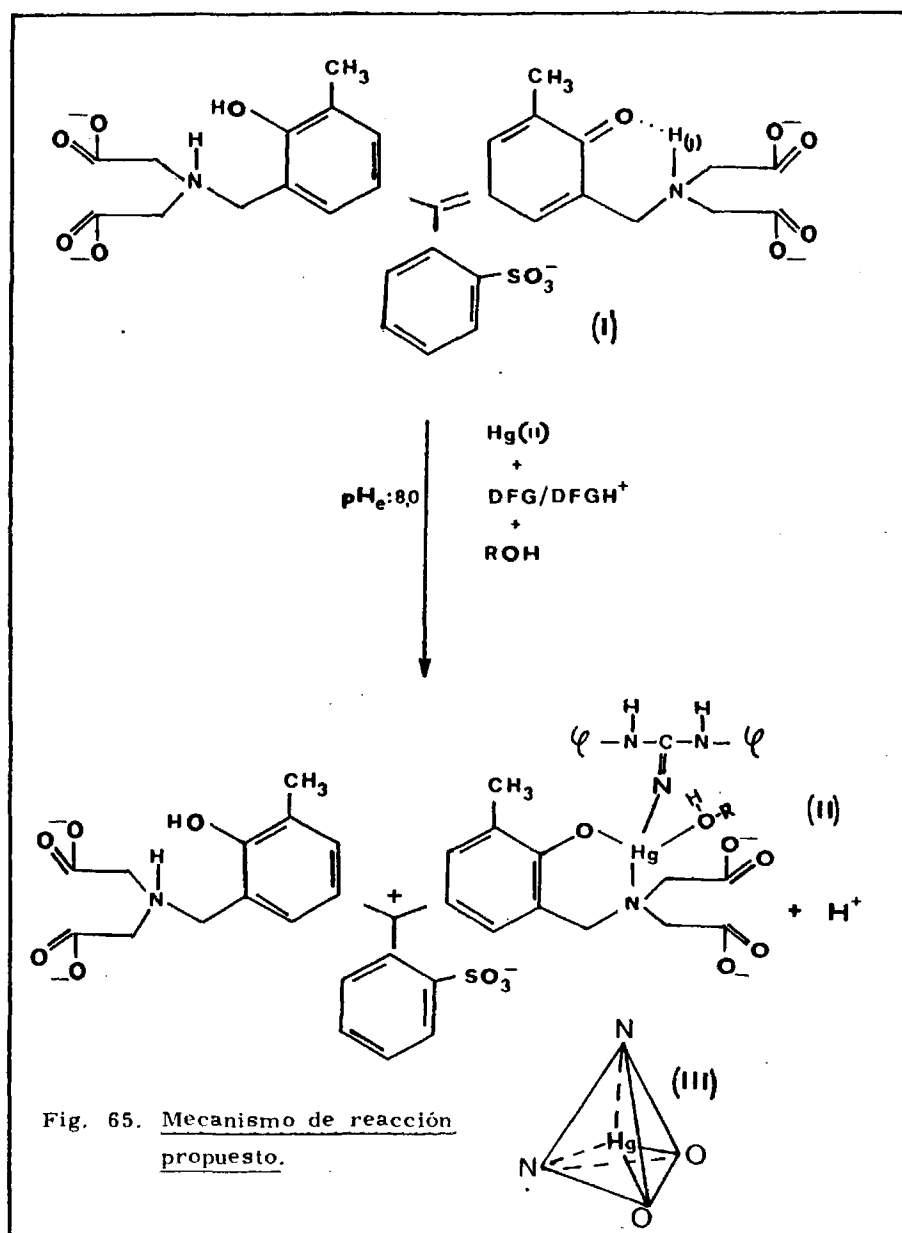
tos previos existentes acerca de la reacción en presencia de otras aminas solubles en agua.

En primer lugar, a través de los espectros de absorción del NX expuestos en la fig. 45, indican que las especies iónicas del NX que predominan en medio alcohol isoamílico/ $CHCl_3$ a $pH_e = 8,0$ (pH óptimo de formación del complejo) son las NXH_3^{3-} y NXH_2^{4-} , responsables

de los máximos de absorción a 465 y 590 nm. También a ese valor del pH coexisten en el disolvente considerado las especies que forman el par ácido-base DFG/DFGH⁺ (difenilguanidina/catión difenilguanidinio), como - puede verse en la fig. 31, con predominio de la especie cargada de la - DFG, cuyos sistemas resonantes se encuentran expuestos en la fig. 25.

Asímismo, cuando la reacción ha tenido lugar, el máxi- mo de absorción a 590 nm observado para la especie NXH₂⁴⁻ sufre un - efecto hipercrómico, desapareciendo correlativamente el observado a 465 nm para la especie iónica de NX, NXH₃³⁻, como puede advertirse en los espectros de absorción expuesto en la fig. 47. Este hecho experimental - parece indicar que la especie NXH₃³⁻, se transforma en otra más básica con la subsiguiente pérdida de algún protón, circunstancia que, por otra parte, está de acuerdo con lo expuesto en el capítulo IV.8.11.4. (fig. 64), ya que de la representación $\log D_M = f(pH_e)$, se obtiene una recta de - pendiente $n = 1$, que indica que en la reacción de formación del comple- jo ternario Hg(II)/NX/DFG, el NX intercambia un único ión H⁺ con el - medio, complejando posteriormente al ión Hg(II).

Si además de estos hechos, se supone que la especie re- activa NXH₃³⁻ puede adoptar la estructura propuesta por Rehák y Körbl - (1), y en virtud de la composición encontrada para este complejo terna- rio Hg(II)/NX/DFG = 1:1:1, expuesta en el capítulo V.7 y sigs., la re- acción de complejación podrá transcurrir según el esquema propuesto en la fig. 65.



Así pues, en presencia de Hg(II) , el NX, al que se puede asignar la configuración representada por I en la fig. 65, adopta en el complejo la configuración II, para lo cual se debe romper el ión híbrido existente entre el átomo de O quinónico y el átomo de hidrógeno soportado por el átomo de Nitrógeno más cercano, y que en la configuración I se señala como $\text{H}_{(1)}$. Simultáneamente, se debe producir la pérdida de este protón cediéndose al medio de reacción, la recuperación de la aromaticidad del anillo que contiene el grupo quinónico y la formación de un ión fenolato, que ya posee caracter quelatante.

Por consiguiente, la reacción de formación del complejo ternario, tendrá lugar primeramente originándose un complejo binario - quelato de seis eslabones entre el ión Hg(II) y el NX, mediante el ion fenolato y el átomo de nitrógeno con un par de electrones sin compartir - mediante un enlace coordinado dativo; posteriormente se forma el complejo ternario mediante especie básica de la DFG por el átomo de nitrógeno que soporta el doble enlace, ya que es el átomo de nitrógeno con mayor densidad electrónica de todas la estructuras resonantes posibles según se ha expuesto en la fig. 25.

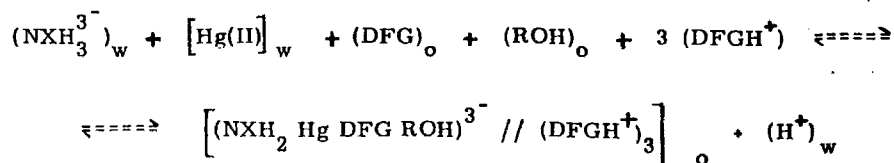
Simultáneamente el proceso de quelación y en virtud de la recuperación de la aromaticidad por parte del anillo quinónico, el carbono que ocupa la posición central del esqueleto de trifenilmetano quedaría en forma de catión carbonio ternario, que puede estabilizarse bien por -

deslocalización de la carga positiva soportada en él entre los tres anillos bencénicos, bien por compensación intramolecular mediante el grupo sulfónico ($-\text{SO}_3^-$) mediante un par iónico, o por verificación simultánea de ambos mecanismos a la vez.

Si el mecanismo propuesto es admitido y teniendo en cuenta que el ión Hg(II) formar fundamentalmente complejos con índice de coordinación 4, queda aún por completar una posición en la esfera de coordinación del Hg(II) . Ahora bien, como el medio de reacción está constituido por moléculas de alcoholes o mezclas con CHCl_3 y, por tanto, con grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) con pares de electrones sin compartir, es posible, por tanto, que la esfera de coordinación del Hg(II) quede completada por una molécula de alcohol (ROH), extremo este que estaría de acuerdo con el efecto sinérgico del disolvente comentado en IV.8.1. (fig 44) y con los postulados de Irving y Edginton acerca del sinergismo expuestos en III.1.

Así pues, se puede considerar que el ión Hg(II) ocupa el ión Hg(II) ocupa el centro de un tetraedro o pirámide triangular, cuyos vértices estarán ocupados por los heteroátomos O y N del NX y por el átomo de N y O de la DFG y alcoholes considerados, respectivamente.

De acuerdo con lo expuesto, la reacción de complejación involucrada en el proceso de extracción se puede formular según la reacción:



en que el ión DFGH^+ actúa neutralizando las cargas negativas residuales de la molécula compleja resultante, facilitando así su extracción, de ahí que se hayan generalizado los postulados de Irving y Edginton (cap. III. 1) para el caso en que el primer ligando sea un poliacido, como ocurre en el caso que nos ocupa, ya que el complejo obtenido al poseer naturaleza aniónica es posible extraerle en un segundo disolvente gracias al contra-ión DFGH^+ , sin cuya presencia la extracción no hubiera sido posible.

En la ecuación química anteriormente expuesta, que regula el equilibrio de extracción, no se asigna al Hg(II) una estructura determinada al desconocerse el proceso de hidrólisis de este ión en el medio de reacción, ya que en la fase acuosa siempre está presente la solubilidad correspondiente a los alcoholes estudiados o sus mezclas con CHCl_3 .

IV. 8. 14. - APLICACIONES ANALITICAS

IV. 8. 14. 1. - CURVA DE CALIBRADO

Se ha obtenido la curva de calibrado correspondiente al complejo Hg(II)/NX/DFG en las condiciones de trabajo seleccionadas como

óptimas:

- 0,10 g de DFG disueltas en 4,5 ml de alcohol isoamf-
lico/ CHCl_3 (1:1).
- $\text{pH}_e = 8,0$
- $\lambda = 590 \text{ nm}$
- $V_{ac}/V_o = 1$

Procedimiento:

Se miden a 590 nm las absorbancias producidas por ex -
tractos del complejo Hg(II)/NX/DFG en medio alcohol iso
amflico/ CHCl_3 , a partir de soluciones que contienen ini -
cialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la considerada en
IV.8.2.
- b) Fase acuosa: Se mantiene constante en todas las expe -
riencias la concentración de NX ($1,0 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$), y se
varía la concentración de Hg(II) desde 0,0 a $1,0 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$, (equivalentes al intervalo 0,0 - 8,0 ppm, des -
pués de efectuar la correspondiente dilución), regulan -
do el pH con 10,0 ml de solución $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$ de -
 $\text{pH}_R = 7,3$, con posterior dilución a 25,0 ml con agua
destilada. En todas las experiencias se utilizan cube -
tas provistas de tapón esmerilado de 1 cm de paso óp -
tico, utilizando como blanco espectrofotométrico el re
activo en las mismas condiciones que el complejo.

En la fig. 66 se muestra la curva de calibrado obtenida
en las condiciones anteriormente expuestas. En ella se observa que el -

complejo Hg(II)/NX/DFG sigue la ley de Lambert-Beer en el intervalo comprendido entre 0,25 y 5,8 ppm, expresadas como Hg(II) , desviándose de la mencionada ley a partir de 6,4 hasta 11,2 ppm en que la curva alcanza la saturación.

Del gráfico de Ringbom-Ayres (34, 35) se deduce que el intervalo donde el error espectrofotométrico es menor está comprendido entre 1.9 y 5.8 ppm de Hg(II) .

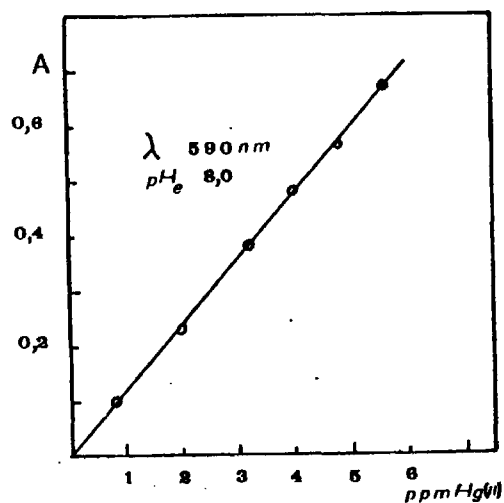


Fig. 66. Curva de calibrado

IV.8.14.2. - ESTADISTICA DE LAS MEDIDAS EXPERIMENTALES.

Evaluación de la precisión.

La precisión ha sido obtenida mediante análisis repetido de diferentes soluciones conteniendo todas ellas 4,1 ppm de Hg(II); de esta manera se obtienen unas medidas de absorbancia, cuyos valores corresponden a la curva de calibrado expuesta en IV.8.14.1., y que están comprendidas en el intervalo de concentración donde el error espectrofotométrico es menor, supuesto un 1 % de error en el valor de la transmitancia.

Los datos experimentales necesarios, en orden a establecer los parámetros estadísticos de uso más común que permiten evaluar la precisión se expresan en la tabla:

TABLA XXII

| Muestra | A(590 nm) | X (ppm) | $\bar{X} = 4,1 \text{ ppm}$ |
|---------|-----------|---------|-----------------------------|
| 1 | 0,485 | 4,1 | $\bar{A} = 0,480$ |
| 2 | 0,480 | 4,0 | |
| 3 | 0,490 | 4,1 | |
| 4 | 0,500 | 4,2 | |
| 5 | 0,485 | 4,1 | |
| 6 | 0,480 | 4,0 | |
| 7 | 0,470 | 3,9 | |

| Muestra | A(590 nm) | X (ppm) | $\bar{X} = 4,1 \text{ ppm}$ |
|---------|-----------|---------|-----------------------------|
| 8 | 0,490 | 4,1 | |
| 9 | 0,490 | 4,1 | |
| 10 | 0,485 | 4,1 | |
| 11 | 0,495 | 4,2 | |
| 12 | 0,485 | 4,1 | |
| 13 | 0,465 | 3,9 | |
| 14 | 0,480 | 4,0 | |
| 15 | 0,500 | 4,2 | |
| 16 | 0,490 | 4,1 | |
| 17 | 0,480 | 4,0 | |
| 18 | 0,490 | 4,1 | |
| 19 | 0,460 | 3,9 | |
| 20 | 0,465 | 3,9 | |

A partir de los datos obtenidos en la Tabla XXII, se han calculado los parámetros estadísticos que se resumen en la tabla XXIII.

TABLA XXIII

Resumen de parámetros estadísticos

| Parámetro | Expresión de cálculo utilizada | Valor |
|---|---|---------------------|
| Media | $\bar{X} = \sum n_i / n$ | 4,1 ppm |
| Desviación típica | $s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{X})^2}{n - 1}}$ | 0,10 ppm |
| Coefficiente de variación | $s\% = 100 s / \bar{X}$ | 2,4 % |
| Desviación de la media | $s_m = s / \sqrt{n}$ | 0,022 ppm |
| Error relativo sobre el valor medio (%) | $\frac{100 s_m \times t}{\bar{X}}$ | 1,1 % |
| Intervalo de confianza | | |
| P = 95 % | $\bar{X} \pm st$ | 4,1 \pm 0,21 ppm |
| t = 2,09 | $\bar{X} \pm s_m t$ | 4,1 \pm 0,046 ppm |

En la tabla XXIII se ha considerado que las medidas estadísticas se realizan con una probabilidad, P = 95 %, siendo 19 el número de grados de libertad (t de Student = 2,09).

En virtud de los anteriores parámetros no ha sido rechazado ningún valor experimental obtenido, una vez impuesto el criterio de rechazo dado por el intervalo de confianza.

IV.8.15. - ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS

Se estudia el comportamiento debido a la presencia de los iones más frecuentes, sobre la formación del complejo ternario Hg(II) NX/DFG en las condiciones de reacción expuestas en el cap. IV.8.14.1.

Para llevar a cabo este estudio se parte de soluciones acuosas del complejo Hg(II)/NX, siendo válidas todas las consideraciones expuestas en II.10.3., salvo en lo que se refiere al criterio seguido para decidir si un ión o sustancia extraña constituye interferencia cuando se haya en presencia de otra que se quiere determinar.

En este sentido, debido a las condiciones experimentales propias del método analítico de separación propuesto para la determinación de trazas de Hg(II) y la separación de éste ión de la presencia de otros iones (principalmente por la volatilidad de la mezcla extractante al alcohol isoamílico/CHCl₃ y excesiva manipulación de las muestras), se ha creído conveniente ampliar el criterio de Kirkbright hasta un valor de $\pm 3s$, lo cual equivale a una probabilidad de error comprendida en el intervalo del 99,74 % del área total en una curva de distribución - frecuencia de una muestra ideal.

Según lo expuesto anteriormente, el valor de la absorban-
cia calculado como media de la tendencia central expresado como media
aritmética es:

$$\bar{A} = 0,480$$

y la desviación típica $s = 0,011$

siendo $3s = 0,033 \sim 0,030$

Por tanto el intervalo de no interferencia debido a una -
sustancia extraña, presente con el ión Hg(II), estará comprendido entre -
los valores de absorbancia:

$$0,450 < \bar{A} < 0,510$$

De la información obtenida en este estudio se puede pre-
decir si la reacción en estudio es o no apta para un determinado fin ana-
lítico en las condiciones experimentales expuestas, es decir, si el méto-
do espectrofotométrico propuesto para la determinación de trazas de Hg(II)
tienen la selectividad precisa.

En principio, la eliminación de posibles interferencias -
puede ser llevada a cabo por diferentes vías: formación de complejos, re-
acciones de precipitación, redox, separaciones previas, etc., que consti-
tuyen en sí un problema concreto y cuya amplitud supera el objeto de es-
ta Memoria.

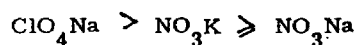
IV.8.15.1. - ESTUDIO DEL EFECTO DE LA FUERZA IONICA

Se ha estudiado la influencia que ejerce la fuerza iónica sobre la extracción del reactivo espectrofotométrico y sobre el complejo ternario Hg(II)/NX/DFG en las condiciones reseñadas en la curva de calibrado, para los electrolitos:

- ClO_4Na
- NO_3Na
- NO_3K

de manera que la fuerza iónica total de la solución acuosa inicial resultante, para el reactivo y complejo esté comprendida en el intervalo de concentraciones 0,01 - 0,04 M.

En el caso del reactivo, y para los tres electrolitos considerados se observa un efecto hipocrómico, a medida que aumenta la fuerza iónica, sobre el máximo de absorción situado a 590 nm, siguiendo este efecto en el comportamiento del reactivo la siguiente secuencia:



para concentraciones molares iguales, siendo este efecto sensible a partir de una fuerza iónica de 0,004 M para el caso del ClO_4Na y de 0,04 M para el NO_3Na y NO_3K .

Este efecto denominado retroextracción, implica una disminución en la extracción de NX, probablemente por intercambio del

anión NXH_2^{4-} por el ClO_4^- ó NO_3^- , extrayéndose estos en la fase orgánica en forma de par iónico con el ión DFGH^+ .

Para el caso del complejo, el efecto espectral observado es análogo al caso del reactivo sobre el máximo de absorción situado a 590 nm, siguiendo una secuencia análoga a la allí considerada. En el caso del ClO_4Na el efecto es sensible a una fuerza iónica de 0,004 M y para el NO_3Na y NO_3K a valores de fuerza iónica superiores a 0,02 M.

Por otra parte, el efecto de retroextracción puede ser el responsable del efecto espectral observado de manera análoga al considerado para el caso del NX; sin embargo no se descarta la posibilidad de interacción entre el ión ClO_4^- y el Hg(II) por formación de un complejo entre estas dos especies (79, 80, 81, 82) por compuesto únicamente estable como tal complejo en medios poco disociantes.

En la fig. 67 se pueden observar los posibles efectos implicados en la retroextracción, tanto para el caso del NX como del complejo ternario.

En cuanto a la sensibilidad espectrofotométrica se observa que disminuye a medida que aumenta la fuerza iónica del medio, siendo más acusado el efecto en el caso del ClO_4Na que en los otros electrolitos considerados.

| <u>REACTIVO</u> | |
|--|------------------------------------|
| FASE ORGANICA | |
| $(NX)^{n-} // (DFGH^+)_n$ | $ClO_4^- // DFGH^+$ |
| $(NX)^{n-} // (DFGH^+)_n + ClO_4^- \rightleftharpoons ClO_4^- // DFGH^+ + NX^{n-}$ | |
| FASE ACUOSA | |
| <u>COMPLEJO</u> | |
| FASE ORGANICA | |
| $Hg(II)/NX/DFGH^+/DFG$ | $(ClO_4)_2 Hg + ClO_4^- // DFGH^+$ |
| $Hg(II)/NX/DFGH^+/DFG + ClO_4^- \rightleftharpoons Hg(II)/NX + ClO_4^- // DFGH^+ + (ClO_4)_2 Hg$ | |
| FASE ACUOSA | |

Fig. 67.- Equilibrios de extracción, en presencia de $ClO_4 Na$, de los sistemas NX/DFG y $Hg(II)/NX/DFG$.

Siguiendo el criterio propuesto en IV. 8. 15. sobre la posibilidad de interferencia debido a la presencia de sustancias extrañas, se puede concluir que:

a) El NO_3Na y NO_3K no constituyen interferencias en la reacción principal hasta valores de fuerza iónica $\mu = 0,02 \text{ M}$.

b) Que el ClO_4Na no constituye interferencias en la reacción principal hasta valores de fuerza iónica $\mu = 0,015 \text{ M}$.

De las experiencias llevadas a cabo sobre el efecto del ión ClO_4^- en la extracción del complejo ternario Hg(II)/NX/DFG , y aprovechando el fenómeno de la retroextracción, se ha podido establecer un método espectrofotométrico indirecto, con vistas a determinar cuantitativamente iones ClO_4^- .

En este sentido se ha construido una línea de calibrado para la determinación indirecta de ión ClO_4^- en las condiciones de trabajo expuestas en IV.8.14.1., a partir de un punto de la línea de calibrado de composición conocida del complejo ternario Hg(II)/NX/DFG expuesto en la fig. 68.

Procedimiento:

Se miden a 590 nm las absorbancias producidas por extractos del complejo ternario Hg(II)/NX/DFG en medio alcohol isoamílico/ CHCl_3 , a partir de soluciones que contienen inicialmente:

- a) Fase orgánica: Composición igual a la considerada en IV.8.2.
- b) Fase acuosa: Se mantiene la constante en todas las experiencias la concentración de Hg(II) ($0,6 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$) y NX ($1,0 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$) y se varían las concentraciones de ClO_4Na desde 0,0 a 3,5 ml de concentración 0,5 M, regulando el pH con 10,0 ml de solución reguladora $\text{CitH-PO}_4\text{HNa}_2$ de $\text{pH}_R = 7,3$, con posterior dilución a 25,0 ml con agua destilada. En todas las experiencias se utilizan cubetas provistas de tapón esmerilado de 1 cm de paso óptico, utilizando como blanco espectrofotométrico el reactivo en las mismas condiciones.

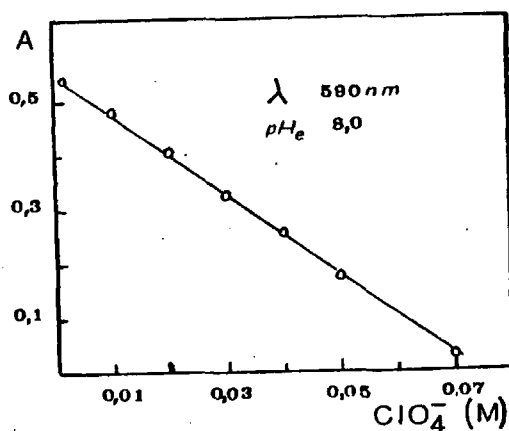


Fig. 68. Curva de calibrado

En la fig. 68 se muestra la curva de calibrado correspondiente a la determinación indirecta de ClO_4^- obtenida en las condiciones expuestas. En ella se observa que se cumple la ley de Lambert-Beer en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0,001 - 0,07 M, desviándose de la mencionada ley a partir de $7,3 \times 10^{-2}$ M en que el complejo - se deja de extraer por efecto del ión ClO_4^- .

Del gráfico de Ringbom-Ayres (34, 35) se deduce que el intervalo de concentración donde el error espectrofotométrico es menor está comprendido en el intervalo de concentración comprendido entre 0,001 y 0,044 M.

Resulta evidente que se pueden obtener otras líneas de calibrado para diversas composiciones de Hg(II) y NX, es decir, se podrán obtener varias líneas de calibrado dependiendo de las composiciones Hg(II) NX de partida, si bien un estudio exhaustivo de éste efecto sobrepasa el alcance de esta Memoria, ya que constituye un problema a resolver en cada caso particular.

IV.8.15.2.- INTERFERENCIAS DE CATIONES

Se ha llevado a cabo un estudio del comportamiento de los cationes que pueden ejercer alguna influencia sobre la reacción de formación del complejo ternario Hg(II)/NX/DFG , en concentración 10 y 100 veces superior a la de Hg(II) presente en todas las disoluciones de com-

plejo-interferencia.

Los resultados de este estudio se encuentran expuestos en la tabla XXIV en la que los posibles iones interferentes se han clasificado por los grupos analíticos de la marcha del $\text{SH}_2/\text{S}(\text{NH}_4)_2$, a fin de sistematizar el estudio, indicando si constituyen o no interferencia.

TABLA XXIV

| Ión interferente (X) | X/Hg(II) = 10 | | X/Hg(II) = 100 | |
|----------------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
| | A(590 nm) | Interferencia | A(590 nm) | Interferencia |
| <u>GRUPO PRIMERO</u> | | | | |
| - | 0,480 | Ref. | 0,480 | Ref. |
| Ag(I) | 0,495 | NO | 0,470 | NO |
| Pb(II) | 0,370 | SI | - | SI |
| Hg(I) | 1,120 | SI | - | SI |
| Tl(I) | 0,495 | NO | 0,525 | SI |
| W(VI) | 0,470 | NO | 0,470 | NO |
| <u>GRUPO SEGUNDO</u> | | | | |
| Cd(II) | 0,660 | SI | - | SI |
| Cu(II) | 0,980 | SI | - | SI |
| Bi(III) | 0,465 | SI | 0,150 | SI |
| Sb(III) | 0,160 | SI | - | SI |
| Sb(V) | 0,020 | SI | - | SI |
| As(III) | 0,465 | NO | - | - |
| As(V) | 0,490 | NO | 0,490 | NO |

TABLA XXIV
(Continuación)

| Ión interferente(X) | X/Hg(II) = 10 | | X/Hg(II) = 100 | |
|-------------------------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
| | A(590 nm) | Interferencia | A(590 nm) | Interferencia |
| Sn(II) | Incompatible | SI | - | SI |
| Sn(IV) | 0,480 | NO | 0,300 | SI |
| Mo(VI) | 0,470 | NO | 0,340 | SI |
| <u>GRUPO TERCERO</u> | | | | |
| Al(III) | 0,490 | NO | 0,465 | NO |
| Fe(III) | 0,070 | SI | - | SI |
| Cr(III) | 0,490 | NO | 0,465 | NO |
| Ni(II) | 0,385 | SI | - | SI |
| Co(II) | 0,550 | SI | - | SI |
| Mn(II) | 0,470 | NO | 0,465 | NO |
| Zn(II) | 1,100 | SI | - | SI |
| Ce(III) | 0,465 | NO | 0,290 | SI |
| Ce(IV) | 0,140 | SI | - | SI |
| In(III) | 0,260 | SI | - | SI |
| La(III) | 0,430 | SI | - | SI |
| Th(IV) | 0,435 | SI | - | SI |
| Zr(IV) | 0,200 | SI | - | SI |
| VO ²⁺ | 0,385 | SI | - | SI |
| VO ₃ ⁻ | 0,565 | SI | - | SI |
| UO ₂ ²⁺ | 0,430 | SI | - | SI |
| Be(II) | 0,430 | SI | - | SI |

TABLA XXIV
(Continuación)

| Ión interferente(X) | X/Hg(II) = 10 | | X/Hg(II) = 100 | |
|------------------------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
| | A(590 nm) | Interferencia | A(590 nm) | Interferencia |
| <u>GRUPO CUARTO</u> | | | | |
| Ca(II) | 0,650 | SI | - | SI |
| Ba(II) | 0,480 | NO | 0,465 | NO |
| Sr(II) | 0,480 | NO | 0,480 | NO |
| <u>GRUPO QUINTO</u> | | | | |
| Mg(II) | 0,480 | NO | 0,465 | NO |
| NH ₄ ⁺ | 0,475 | NO | 0,470 | NO |
| Li(I) | 0,495 | NO | 0,470 | NO |
| Rb(I) | 0,500 | NO | 0,470 | NO |
| Na(I) | 0,480 | NO | 0,470 | NO |
| K(I) | 0,480 | NO | 0,470 | NO |

En aquellos casos en que aparecen precipitados, se sigue un método análogo al consignado en el cap. II.10.3.2., debidos a la presencia del sistema regulador, valor del pH del medio, etc.

IV.8.15.3. - INTERFERENCIAS DE ANIONES

Se ha llevado a cabo un estudio del comportamiento de los aniones que puedan ejercer alguna influencia sobre la reacción del complejo ternario Hg(II)/NX/DFG, en concentración 10 y 100 veces superior a la de Hg(II) presente en todas las soluciones de complejo-interferencia.

Los resultados de este estudio se resumen en la tabla XXV, en la que los posibles aniones interferentes se han clasificado por grupos analíticos (44), a fin de sistematizar el estudio, indicando en cada caso si o no interferencia.

TABLA XXV

| Ión interferente (X) | X/Hg(II) = 10 | | X/Hg(II) = 100 | |
|-------------------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
| | A(590 nm) | Interferencia | A(590 nm) | Interferencia |
| <u>GRUPO PRIMERO</u> | | | | |
| - | 0,480 | Ref. | 0,480 | Ref. |
| $S_2O_3^{2-}$ | -0,010 | SI | - | SI |
| F^- | 0,480 | NO | 0,470 | NO |
| CO_3^{2-} | 0,475 | NO | 0,460 | NO |
| $S_2O_8^{2-}$ | 0,480 | NO | 0,455 | NO |
| SO_4^{2-} | 0,480 | NO | 0,470 | NO |
| SO_3^{2-} | 0,480 | NO | 0,465 | NO |
| BO_2^- | 0,480 | NO | 0,465 | NO |

TABLA XXV
(Continuación)

| Ión interferente (X) | X/Hg(II) = 10 | | X/Hg(II) = 100 | |
|-------------------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
| | A(590 nm) | Interferencia | A(590 nm) | Interferencia |
| $C_2O_4^{2-}$ | 0,480 | NO | 0,465 | NO |
| IO_3^- | 0,480 | NO | 0,465 | NO |
| Cr_4^{2-} | 0,485 | NO | 0,405 | SI |
| PO_4^{3-} | 0,480 | NO | 0,470 | NO |
| TH_2^{2-} (Tartrato) | 0,480 | NO | 0,440 | SI |
| <u>GRUPO SEGUNDO</u> | | | | |
| CN^- | -0,030 | SI | - | SI |
| I^- | -0,030 | SI | - | SI |
| Br^- | 0,400 | SI | - | SI |
| $Fe(CN)_6^{4-}$ | 0,100 | SI | - | SI |
| $Fe(CN)_6^{3-}$ | 0,400 | SI | - | SI |
| SCN^- | 0,465 | NO | 0,225 | SI |
| Cl^- | 0,480 | NO | 0,470 | NO |
| S^{2-} | 0,330 | SI | - | SI |
| <u>GRUPO TERCERO</u> | | | | |
| BrO_3^- | 0,480 | NO | 0,470 | NO |
| ClO_3^- | 0,480 | NO | 0,470 | NO |
| Ac^- | 0,470 | NO | 0,465 | NO |

TABLA XXV
(Continuación)

| Ión interferente (X) | X/Hg(II) = 10 | | X/Hg(II) = 100 | |
|-------------------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
| | A(590 nm) | Interferencia | A(590 nm) | Interferencia |
| NO_3^- | 0,480 | NO | 0,470 | NO |
| ClO_4^- | 0,480 | NO | 0,470 | NO |
| NO_2^- | 0,490 | NO | 0,485 | NO |
| <u>OTROS</u> | | | | |
| AEDT | -0,045 | SI | - | SI |
| MnO_4^- | -0,155 | SI | - | SI |

Del estudio de interferencias efectuado, se puede deducir que el complejo ternario Hg(II)/NX/DFG en medio alcohol isoamílico/ CHCl_3 , presenta un comportamiento similar al observado en el estudio del complejo binario Hg(II)/NX en medios de disolución formados por alcoholes y agua, ya que aparecen como nuevas interferencias las debidas a los iones La(III), Th(IV), Zr(IV), Be(II), UO_2^{2+} y Ca(II); aunque desaparecen las debidas a los iones Ag(I), Sn(IV), Mn(II), Ce(III) y SCN^- .

Por otra parte, como era de esperar, la influencia ejercida por la presencia de electrolitos fuertes es mucho más acusada en el caso del complejo ternario que la establecida en medios hidroalcohólicos.

cos (complejo binario). Esta circunstancia ha hecho posible proponer un método para la determinación indirecta de anión ClO_4^- , que sin embargo no ha sido estudiado exhaustivamente por caer su contenido fuera de los límites de esta Memoria.

IV.8.16. - INFLUENCIA DE LA RELACION DE EXTRACCION, $R = V_{ac}/V_o$ EN LA EXTRACCIÓN DEL SISTEMA TERNARIO
Hg(II)/NX/DFG

De manera general, según la expresión (IV) expuesta en el capítulo IV.1.:

$$\% E = \frac{100 D}{D + R}$$

conociendo los parámetros D y $R = V_{ac}/V_o$ (supuesto un valor de la unidad en capítulos anteriores), el cálculo de $\% E$ es inmediato.

Por otra parte D_M o D_{MR_n} , por definición, es una constante invariable con la dilución de la fase acuosa, de manera que si el parámetro R aumenta, correlativamente el $\% E$ deberá disminuir. Así mismo si se conoce el valor de $\% E$ y R puede conocerse el valor que tomará D .

En la fig. 69 y 70 se muestran las relaciones existentes, desde un punto de vista teórico, entre los parámetros $\% E$, R y D para algunos valores de los mismos.

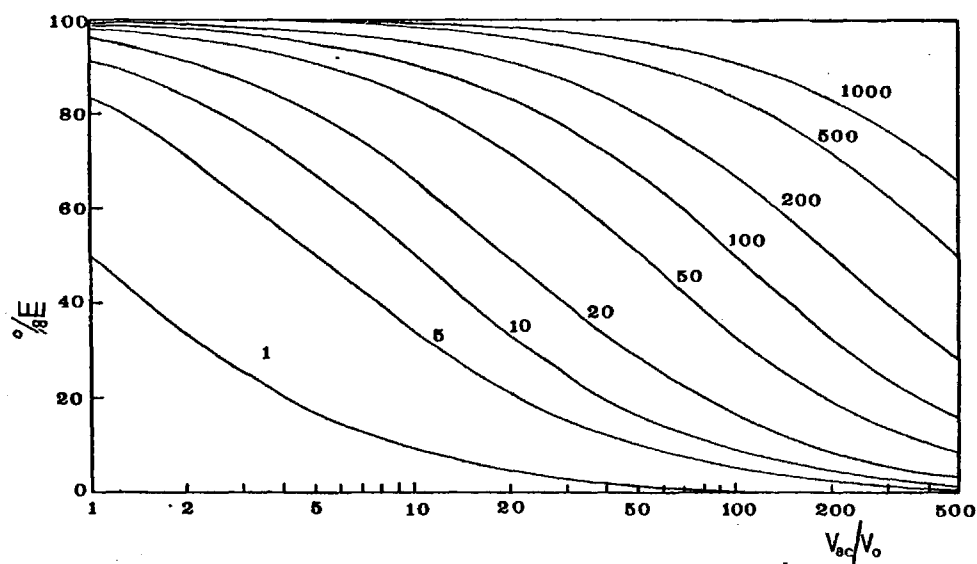


Fig. 69. Influencia de la relación de extracción

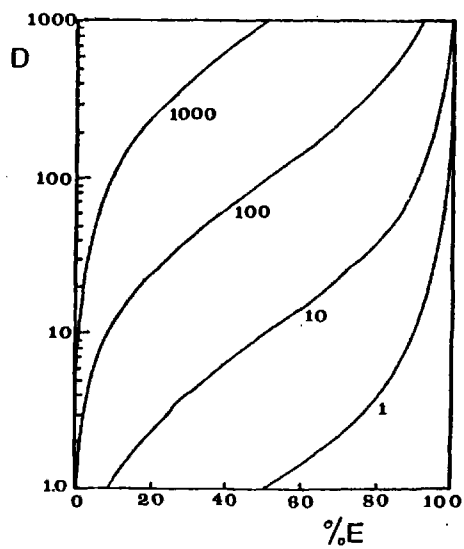


Fig. 70. Influencia del coeficiente de distribución

Es evidente que un aumento de V_{ac}/V_o , lleva implícito un grado de concentración de la muestra desde un volumen V_{ac} hasta otro V_o , generalmente menor, de manera que el factor quizás más importante que gobierna este grado de concentración que puede ser empleado, es la elección del disolvente. Generalmente hablando, los disolventes más solubles en la fase acuosa de partida, tienden a dar relaciones de distribución bajas, pudiendo disminuir el % E significativamente, aunque se puede obtener un incremento de la señal espectrofotométrica debido a que el volumen residual de la fase orgánica disminuye (83). La preequilibración de las fases acuosa y orgánica disueltas en el disolvente orgánico y acuoso, respectivamente, resuelve el problema de cambio de la relación de fases y es particularmente útil cuando se emplean valores de R altos.

En este sentido, en las condiciones de trabajo expuestas en el capítulo IV.8.14.1., se ha establecido una línea de calibrado siendo $V_{ac}/V_o = 1$, pudiéndose determinar trazas de Hg(II) con máximo sensibilidad espectrofotométrica a $pH_e = 8,0$ y 590 nm. En estas condiciones el rendimiento de la extracción es del 85 % y el coeficiente de distribución, $D_M = 5,7$.

A la vista de estos resultados y conociendo "a priori" los factores fundamentales que gobiernan el grado de concentración, se ha llevado a cabo un estudio espectrofotométrico de la influencia de la relación de fases sobre la absorbancia del complejo a 590 nm, utilizando el reactivo como blanco espectrofotométrico en las mismas condiciones expe

rimentales.

Para llevar a cabo este estudio se han tenido en cuenta - los siguientes puntos, de acuerdo con lo expuesto anteriormente, que van a influir sensiblemente en las experiencias anteriores:

- a) Preequilibración de fases
- b) Solubilidad de la DFG
- c) Concentración de solución reguladora
- d) Tiempo de agitación

a) Para la preequilibración de fases se ha tenido en cuenta la solubilidad en agua de los dos componentes de la mezcla extractantes - alcohol isoamílico/ CHCl_3 -, a partir de los valores de densidad y solubilidad molar (23), a fin de establecer el volumen de disolvente adicional necesario para preequilibrar las fases. Este volumen adicional estará constituido por una solución de alcohol isoamílico/ CHCl_3 tal que se cumpla - la relación de sus solubilidades respectivas S y S' en agua.

b) Asimismo, se ha tenido presente el efecto de la relación de - extracción, R, es decir, de la dilución de la fase acuosa, en la solubilidad de la DFG, ya que como se expuso anteriormente, aunque es escasamente soluble en agua, su solubilidad es necesario tenerla en cuenta, a - fin de operar en condiciones comparables respecto a la línea de calibrado establecida en IV.8.14.1.

c) Como consecuencia de los apartados a) y b) y de la dilución correspondiente, las concentraciones de la solución reguladora CitH-PO_4 HNa_2 necesarias para conseguir el pH_e óptimo ($\text{pH}_e = 8,0$), han sido tenidas en cuenta en todas las experiencias efectuadas.

d) En cuanto al tiempo de agitación es necesario para llegar al equilibrio (ver fig. 28), se ha elevado a 2 min. por razones de seguridad.

Así pues, teniendo en cuenta los puntos a), c), y d), se ha estudiado el efecto de la concentración de DFG en la extracción del complejo mercurico, para diversos valores de V_{ac}/V_o , similar al considerado en IV.8.5. (fig. 50), a fin de conseguir un comportamiento análogo al allí establecido, es decir, evaluar una concentración óptima de DFG que proporcione la máxima sensibilidad espectrofotométrica para los diversos valores de V_{ac}/V_o considerados.

En las experiencias acabadas de ver se parte de una concentración de $\text{Hg(II)} = 2 \times 10^{-5}$ M (equivalente a 4,0 ppm); $\text{NX} = 4 \times 10^{-5}$ M y una relación $V_{ac}/V_o = 1$, que se toman como referencia, siendo $V_o = 4,5$ ml, y que se corresponden con la línea de calibrado establecida en IV.8.14.1.

En la fig. 71 se ha representado la variación de absorbancia a 590 nm, en función de la concentración de DFG para varias relaciones de V_{ac}/V_o , manteniendo constante el valor del $\text{pH}_e = 8,0$. En

ella se puede observar que para cualquier valor de V_{ac}/V_o se obtiene un máximo a diferentes concentraciones de DFG, que son las concentraciones que se consideran como óptimas para los fines propuestos.

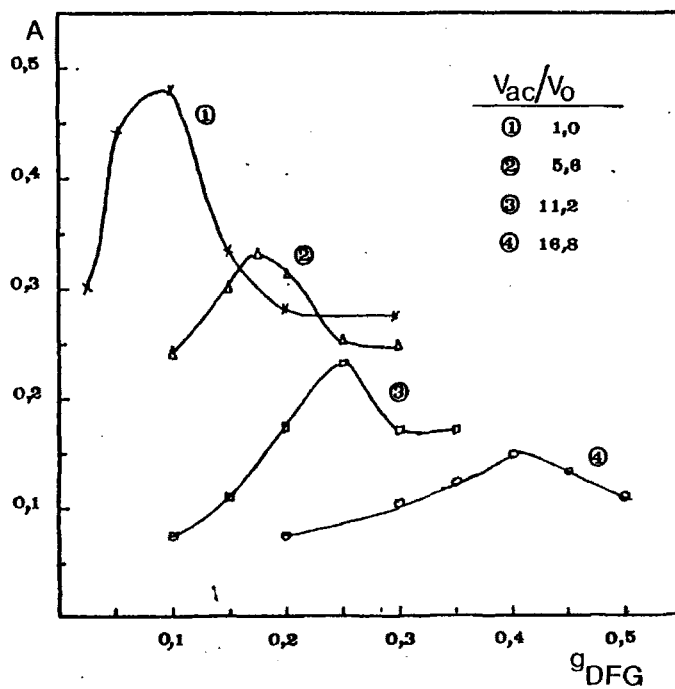


Fig. 71. Influencia de la concentración de DFG a diversos valores de V_{ac}/V_o

Asímismo, en la fig. 72 se representan las absorban -
cias a 590 nm derivadas de los máximos de la fig. 71, respecto a la re
lación de extracción, V_{ac}/V_o . En ella se advierte una variación exponen
cial decreciente de la absorbancia a medida que aumenta la dilución de -
la fase acuosa. Este comportamiento es lógico que ocurra ya que al au -
mentar la dilución el rendimiento de la extracción también disminuye, -
disminuyendo por tanto el valor de la absorbancia.

Como puede advertirse en la fig. 72 también se reflejan
los rendimientos en la extracción del ión Hg(II) como complejo ternario,
para los diferentes valores de V_{ac}/V_o estudiados.

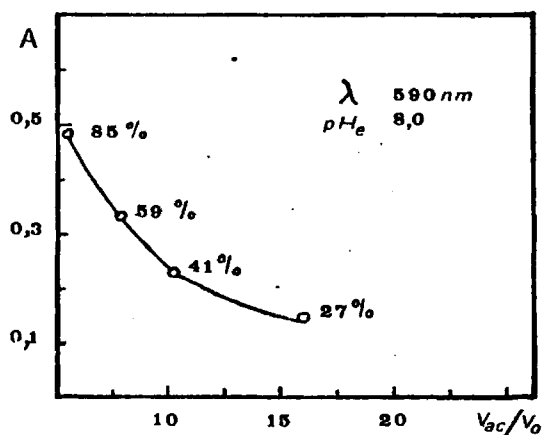


Fig. 72. Variación de la absorbancia
con la relación de extracción
(V_{ac}/V_o).

Evidentemente, al aumentar el volumen de la fase acuosa, V_{ac} , respecto al de la fase orgánica, V_o , aunque la cantidad de $Hg(II)$ inicial en todas las muestras es la misma, no ocurre así con su concentración que, lógicamente disminuye a medida que V_{ac} aumenta, de manera que aunque la extracción disminuya es posible detectar y/o determinar concentraciones inferiores a las consideradas cuando $R = 1$ (línea de calibrado expuesta en IV.8.14.1.).

A este respecto, en la tabla XXVI se resumen los resultados experimentales obtenidos del estudio espectrofotométrico de la influencia de la dilución, en la extracción del ión $Hg(II)$ como complejo ternario.

TABLA XXVI

| DFG óptima (g) | R | % E | A(590 nm) | % T | Hg(II) (fase acuosa) |
|-------------------|------|------|-----------|-----|-------------------------|
| 0,100 | 1 | 85,0 | 0,480 | 33 | 4000 ppb |
| 0,175 | 5,6 | 59,3 | 0,330 | 47 | 720 ppb |
| 0,250 | 11,2 | 40,7 | 0,230 | 59 | 360 ppb |
| 0,400 | 16,8 | 26,5 | 0,150 | 71 | 240 ppb |

A partir de los datos experimentales de la fig. 72 también reflejados en la tabla XXVI, se ha construido la fig. 73 en la que se expresa la variación de los valores de transmitancia a 590 nm, de extrac

tos del complejo ternario, en función de V_{ac}/V_o y/o la concentración de Hg(II) en la fase acuosa. En ella se puede observar que existe proporcionalidad entre % T y V_{ac}/V_o . También en esta figura se pone de manifiesto la preconcentración a la que se aludía anteriormente, ya que son detectadas 240 ppb para un valor de la transmitancia del 71 %.

Es evidente que para los valores de D_M altos, el rendimiento de la extracción aunque disminuye con la dilución, su efecto es menos sensible que para D_M bajos (ver fig. 69).

En el caso que aquí se estudia, para $pH_e = 6,8$ ($D_M=100$) se podría haber realizado un estudio similar al expuesto, así bien al carecer de la suficiente sensibilidad espectrofotométrica la reacción a ese valor de pH_e , no se ha considerado conveniente llevarlo a cabo, ya que los resultados "a priori" serían en cualquier caso desfavorables.

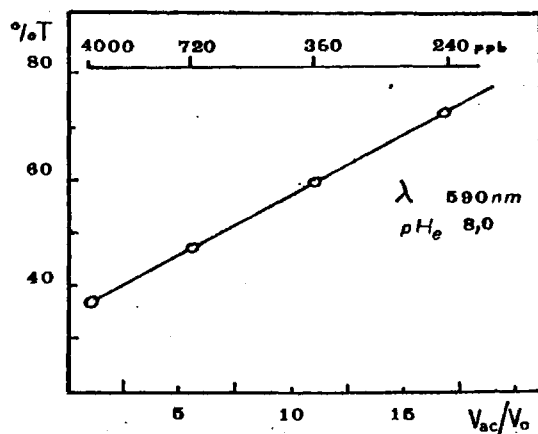


Fig. 73. Variación de la transmitancia con la relación de extracción (V_{ac}/V_o).

V.- DISCUSION GENERAL

En el capítulo I.2. (fig. 2), se ha propuesto un esquema de trabajo mediante un diagrama de bloques, a fin de realizar un estudio del complejo $\text{Hg(II)/NX} = 1:2$, inicialmente disuelto en agua, tanto en disolventes miscibles como inmiscibles con él.

Así pues, siguiendo un orden lógico se inicia primeramente el estudio de la reacción de formación de complejos entre el ión Hg(II) y el NX en medios miscibles con el agua, eligiendo como disolventes compuestos de naturaleza hidrofílica, y acetona, como término de comparación, ya que todos ellos poseen átomos con pares de electrones sin comportir, pudiendo afectar, de alguna manera, a la esfera de coordinación del ión Hg(II) . Asimismo, todos ellos poseen diferentes valores de constante dieléctrica y de autoprotólisis.

En este sentido, se pone de manifiesto mediante los correspondientes espectros de absorción la influencia de la constante dieléctrica del medio y las propiedades ácido-base del alcohol considerado, tanto en el reactivo como en el complejo.

Estas circunstancias hacen que el valor del pK_a correspondiente al par ácido-base $\text{NXH}_3^3^-/\text{NXH}_2^4^-$ aumente, con respecto a su valor en agua, proporcionalmente con la concentración de alcohol, siendo esta proporcionalidad característica para cada alcohol estudiado.

También se pone de manifiesto que existe una concentración óptima de alcohol que da la máxima sensibilidad espectrofotométrica, siendo en estas circunstancias el pH de formación óptimo característico para cada alcohol considerado.

En todos los casos se llega a la conclusión de que solamente se forma un único complejo con estequiometría $Hg(II)/NX = 1:2$, que poseen en todos los casos, constantes de formación superiores a las obtenidas en medio acuoso, a partir de cuyos valores ha sido posible evaluar su constante de asociación.

El efecto de la presencia de alcohol en el medio hace, por otra parte, que los valores de la sensibilidad en términos de la absorbividad molar sea en algunos casos comparable a la obtenida en agua y en otros superiores. Sin embargo, la selectividad es similar a la obtenida en agua, salvo excepciones.

Es digno de mención, y quizás el hecho experimental más significativo, el efecto ejercido por la presencia de electrolitos fuertes en el medio de reacción, no siendo afectada la sensibilidad para valores de ClO_4Na 0,02 M y NO_3Na y NO_3K 0,3 M, que hace que se puedan introducir en el medio de reacción, concentraciones elevadas de estos y, evidentemente, otros electrolitos de naturaleza complejante y/o precipitante, etc., fuertes y débiles, a fin de enmascarar y/o precipitar, etc., aquellos iones que son interferentes, pudiéndose llegar a unas condiciones

que puedan mejorar notablemente la selectividad.

Siguiendo con el esquema de trabajo, se han introducido disolventes insolubles con el agua, buscando conseguir fenómenos de extracción. Debido a la naturaleza aniónica de los complejos $Hg(II)/2NX$, se rerecurre al empleo de agentes sinérgico de extracción a fin de favorecer el paso de aquellos a la fase orgánica.

En la elección de estos agente sinérgicos de extracción se ha recurrido a la utilización de diversos compuestos de naturaleza aminada, tanto solubles como poco solubles en agua.

Del estudio cualitativo llevado a cabo solamente en el caso de la difenilguanidina (DFG) y del cambiador aniónico líquido los resultados han resultado favorables, cuando se emplean disolventes de naturaleza hidrofílica y mezclas con $CHCl_3$, entre diversos ensayados.

Posteriormente, se ha llevado a cabo un estudio espectroffotométrico de las reacciones de formación de complejos en presencia de DFG.

Del estudio llevado a cabo en presencia de DFG, se deduce que bastan 30 seg - 1 min de agitación manual para llegar al equilibro de extracción, debiéndose operar a $T \leq 18^\circ C$, a fin de lograr una reproducibilidad en las medidas experimentales, siendo 590 nm la longitud de onda para la medida analítica.

Asimismo, se deduce que la concentración de DFG óptima en los disolventes considerados es la constituida por una solución $1,1 \times 10^{-1}$ M, siendo el pH_e óptimo de formación del complejo característico de cada disolvente hidroxílico o sus mezclas en $CHCl_3$.

En cuanto a la estequiometría de la reacción se advierte que en un medio hidroxílico puro predomina un complejo ternario $Hg(II)/NX/DFG = 1:1:1$, sobre otro binario $Hg(II)/NX = 1:2$, mientras que en mezclas con $CHCl_3$ únicamente se forma el ternario 1:1:1.

En medio alcohol isonámico/ $CHCl_3$ se advierte un aumento de la sensibilidad espectrofotométrica de la reacción respecto al alcohol puro. Tanto la sensibilidad como la extracción pueden ser aumentadas al pH_e de trabajo cuando se utiliza un exceso de reactivo, llegándose a una extracción cuantitativa a $pH_e = 6,6 - 6,8$ para una relación $[NX] / [Hg(II)] = 2$.

En este caso la selectividad es similar a la que se ha obtenido para el complejo 1:2 en medios hidroalcohólicos.

Del mecanismo de la reacción de formación de complejos en presencia de DFG se deduce que esta sustancia junto con el disolvente hidroxílico, forma parte de la esfera de coordinación del ión $Hg(II)$ actuando, por tanto, como agente sinérgico de extracción del ión $Hg(II)$. Dada la naturaleza aniónica de los complejos formados se pueden extraer

en un disolvente orgánico de naturaleza hidrofílica mediante la presencia de iones DFGH^- , que actúan como agentes neutralizantes de las cargas residuales negativas, por formación de pares iónicos.

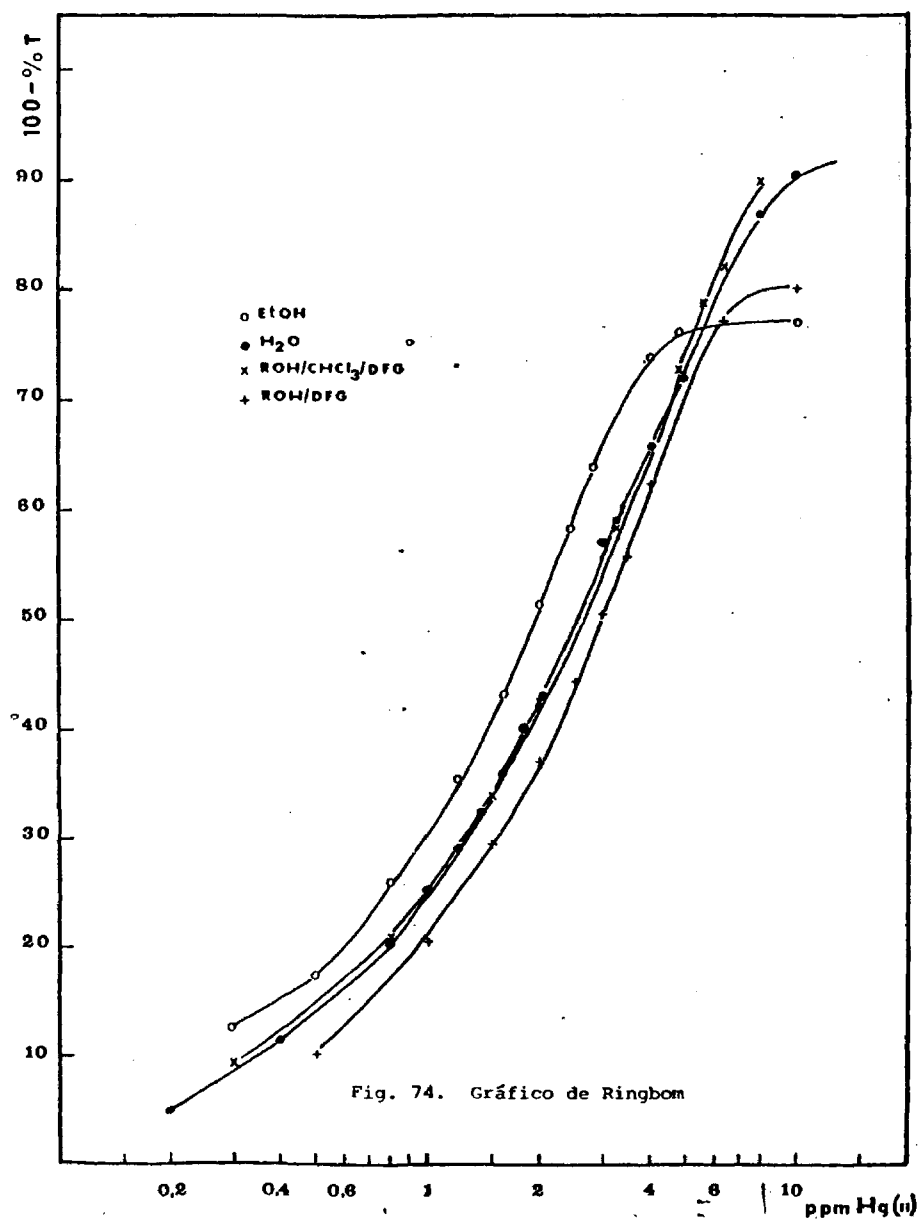
En todos los complejos mercurícos estudiados se han podido establecer líneas de calibrado para la determinación de trazas de Hg(II) , con buenas condiciones de sensibilidad y precisión, siendo la selectividad mayor la conseguida en el caso del complejo ternario $\text{Hg(II)} - \text{NX/DFG} = 1:1:1$ en medio alcohol isoamílico/ CHCl_3 .

Asimismo, en la fig. 101 se han representado los gráficos de Ringbom, % Absorbancia = $f(\log \text{Hg(II)})$, para los diferentes complejos estudiados, de los cuales se puede deducir que el intervalo de concentración de Hg(II) en que es menor el error espectrofotométrico y que se resumen en la tabla XXVII.

TABLA XXVII

| Complejo M:L:L' | Medio | Intervalo de concentración de Hg(II) de menor error espectrofotométrico |
|--------------------|------------------------------|--|
| 1:2 | Hidroalcohólico | 1,4 - 3,0 ppm |
| 1:2 | acuoso (5) | 1,4 - 6,0 ppm |
| 1:1:1 (DFG) | ROH^* | 2,2 - 4,8 ppm |
| 1:1:1 (DFG) | $\text{ROH}^*/\text{CHCl}_3$ | 1,9 - 5,8 ppm |

(*) : Alcohol isoamílico; M : Hg(II) ; L: NX; L': DFG

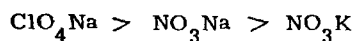


VI. - CONCLUSIONES

De las experiencias que recoge esta Memoria se deducen las siguientes conclusiones:

- 1.- Los espectros de absorción de las soluciones de NX a $\text{pH}_R = 6,8$ y en los diferentes medios hidroalcohólicos utilizados, experimentan variaciones de acuerdo con la concentración de alcohol presente. Sus máximos a 445 y 575 nm sufren un desplazamiento batocrómico amedida que disminuye la constante dieléctrica del medio. También resultan perceptibles modificaciones en la intensidad de los máximos, debidos a las propiedades ácido-base de los disolventes alcohólicos -utilizados.
- 2.- Estas circunstancias hacen que el valor del pK_a correspondiente al equilibrio entre las especies NXH_3^{3-} y NXH_2^{4-} aumente, con respecto a su valor en agua, proporcionalmente con la concentración de alcohol.
- 3.- Se advierten efectos espectrales similares en las soluciones que contienen el complejo $\text{Hg(II)/NX} = 1:2$, aunque en este caso son menos intensos que los que presenta el reactivo colorante.
- 4.- Se forma un único complejo de estequiometría $\text{Hg(II)/NX} 1:2$, hipocrómico con respecto al reactivo a 580 nm, longitud de onda óptima para la medida analítica. Las características espectrales de sus solu-ciones no varían por influencia de la luz, tiempo y temperatura ambiente.

- 5.- Se advierte que el pH óptimo de formación del complejo es característico de cada disolvente alcohólico, para una relación alcohol/agua previamente establecida. Estos complejos son todos aniónicos, según el mecanismo de formación propuestos.
- 6.- Los complejos estudiados, y particularmente el formado en presencia de etanol, que es considerado como ejemplo característico, posee un $\epsilon = 3,2 \times 10^4 \text{ l x mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$, constante de formación $9,6 \times 10^{11} (\text{mol/l})^{-2}$; constante de asociación 6,6. Permite la determinación de Hg(II) en el intervalo de 0,16-3,0 ppm, con un error relativo del 1,4 % y una desviación típica $s = 0,063 \text{ ppm}$.
- 7.- Las interferencias estudiadas son similares a las que este mismo complejo sufre en agua, salvo Al(III), Zr(IV), SO_3^{2-} y ClO_4^- . La interferencia ejercida por la presencia de electrolitos fuertes es mucho menor que en agua, ya que se puede operar en presencia de NO_3Na 0,5M y ClO_4Na 0,04M.
- 8.- Con independencia de su influencia en la sensibilidad espectrofotométrica, se ha advertido que tanto el reactivo como el complejo se muestran sensibles a la presencia de ClO_4Na 0,02M, NO_3Na 0,1M y NO_3K 0,3M, con lo que resulta la secuencia:



justificable en términos de formación de pares iónicos en un medio

poco disociante. La aparente contradicción que surge de los diferentes comportamientos del NO_3Na y del NO_3K , se resuelve recordando que el Na^+ es ordenante de la estructura del agua mientras que el K^+ es relajante, y puede ser salvada teniendo en cuenta los radios del par iónico (ClO_4Na 3,38 Å > NO_3Na 2,91 Å > NO_3K 2,64 Å) y la ecuación de Fuoss, estando el NO_3K más asociado que el NO_3Na y éste que el ClO_4Na . Este efecto es más acusado en las soluciones de NX que en las del complejo.

- 9.- El complejo $\text{Hg(II)/NX} = 1:2$ no es extraíble en presencia de aminas solubles en agua tales como la HMTA, en cuya presencia se forma un complejo ternario, y tampoco en diversos disolventes ensayados: nitrobenzeno, acetilacetona, éster acetilacético, *o*- y *m*-cresol, acetato de butilo, benceno, tolueno, ciclohexano, alcohol isoamílico, *n*-butílico e isobutílico, etc., a pesar de poseer todos ellos constantes dieléctricas bajas.
- 10.- El complejo $\text{Hg(II)/NX} = 1:2$, puede ser extraído en disolventes de naturaleza hidrofílica (alcohol isoamílico, butílico e isobutílico), a $\text{pH}_e \gg 7$, cuando se utiliza como agente sinérgico de la extracción - difenilguanidina disuelta en ellos.
- 11.- Bastan intervalos de 30 seg a 1 min de agitación manual para alcanzar el equilibrio de extracción, aumentando la velocidad de separación de fases si se centrifuga a una velocidad cercana a 5.000 rpm.

12. - El complejo Hg(II)/NX forma fundamentalmente en presencia de DFG un complejo ternario $\text{Hg(II)/NX/DFG} = 1:1:1$ y otro binario $\text{Hg(II)/NX} = 1:2$, cuando el disolvente extractante es un alcohol puro, resultando hipocrómico a 465 nm e hipercrómico a 590 nm, longitud de onda óptima para la medida analítica. Las características espectrales de los extractos orgánicos no varían por influencia de la luz, y tiempo y temperatura cuando ésta es igual o inferior a 18° C.
13. - La concentración óptima de DFG en los disolventes considerados es la constituida por una solución de la misma $1,1 \times 10^{-1} \text{ M}$, siendo el pH_e de formación óptimo característico para cada alcohol puro. Estos complejos son de naturaleza aniónica, según el mecanismo de formación propuesto.
14. - Los complejos estudiados, y particularmente el formado en presencia de alcohol isoamílico, considerado como ejemplo característico, posee un valor de $\epsilon = 2,0 \times 10^4 \text{ l x mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$, constante de formación $4,7 \times 10^5 (\text{mol/l})^{-1}$ y constante de extracción $4,3 \times 10^5 (\text{mol/l})^{-1}$, permitiendo la determinación de Hg(II) en el intervalo de 0,25 - 4,7 ppm.
15. - La utilización del disolvente mixto - alcohol isoamílico/ CHCl_3 , conduce a una disminución de la solubilidad del alcohol en agua, constante dieléctrica, efectos de interfase etc., mejorándose notablemente las condiciones de extracción; asimismo se logra también una -

mayor sensibilidad y selectividad, siendo la proporción óptima 1:1 en volumen.

16.- La estequiometría del único complejo formado es $\text{Hg(II)/NX/DFG} = 1:1:1$, siendo el pH de formación óptimo 8,0; ϵ vale $2,3 \times 10^4 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; constante de formación $3,4 \times 10^5 (\text{mol/l})^{-1}$ y constante de extracción $3,2 \times 10^5 (\text{mol/l})^{-1}$, aumentando la sensibilidad y la extracción cuando se utiliza un exceso de reactivo. Permite la determinación de Hg(II) en el intervalo de 0,25 - 5,8 ppm con un error relativo del 1,1 % y una desviación típica de 0,10 ppm.

17.- El rendimiento de la extracción del NX es del 99 % ($D_{\text{NX}} = 100$) a $\text{pH}_e \leq 7$, siendo $\text{pH}_{1/2} = 8,4$. En el caso del complejo el rendimiento del 99 % ($D_M = 100$), se alcanza a $\text{pH}_e = 6,6 - 6,8$, siendo $\text{pH}_{1/2} = 8,8$.

18.- La DFG y el disolvente hidrofílico forman parte de la esfera de coordinación del Hg(II) en el complejo, siendo por tanto ambos agentes sinérgicos en la extracción del ión Hg(II) ; siendo el ión DFGH^+ agente neutralizante de las cargas residuales netativas del complejo aniónico, pudiéndose ampliar los postulados de Irving y Edginton sobre sinergismo para el caso de poliacidos con carácter quelatante como es el NX.

119. - Las interferencias estudiadas son, en general, similares a las que el complejo $\text{Hg(II)/NX} = 1:2$ presenta en los disolventes hidróxicos/agua, apareciendo como nuevas interferencias las debidas a los iones La(III) , Th(IV) , Zr(IV) , Be(II) , UO_2^{2-} , y Ca(II) ; sin embargo desaparecen las debidas a los iones Ag(I) , Sn(IV) , Mn(II) , Ce(III) y SCN^- . La interferencia ejercida por la presencia de electrolitos fuertes es mucho más acusada en este caso que la establecida en medios hidroalcohólicos, proponiéndose en este sentido un método indirecto para la determinación de ClO_4^- .

20. - Se pone de manifiesto en la relación de extracción, $R \propto V_{ac}/V_o$, la influencia de la concentración de DFG en el disolvente, siendo óptima para cada valor de V_{ac}/V_o , pudiéndose detectar y determinar -ppb de Hg(II) por preconcentración de muestra.

VII. - BIBLIOGRAFIA

- (1). - REHÁK, B. y KÖRBL, J.; Collection Czechoslov. Chem. Commun., 25, 797 (1960)
- (2). - PERAL FERNANDEZ, J.L.; Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid (1971).
- (3). - CABRERA MARTIN, A., PERAL FERNANDEZ, J.L., VICENTE - PEREZ, S. y BURRIEL MARTI, F.; Talanta, 16, 1023 (1969)
- (4). - BURRIEL MARTI, F., CABRERA MARTIN, A. y PERAL FERNANDEZ, J.L.; Chem. Analityczna (Varsovia), 17, 1125 (1972)
- (5). - CABRERA MARTIN, A.; PERAL FERNANDEZ, J.L. y BURRIEL MARTI, F.; Talanta, 22, 489 (1975).
- (6). - SUCHA, L. y KOTRLÝ, St.; "Solution Equilibria in Analytical Chemistry" Cap. 4. pág. 98 y sig. Van Nostrand Reinhold Company, Londres (1972).
- (7). - SINGH, T. y DEY, A.K.; Talanta, 18, 225 (1971)
- (8). - PUTTEMANS, M., DEYON, L. y MASIART, P.L.; Anal. Chim. Acta, - 113, 307 (1980)
- (9). - KISH, P. P. y ONISHCHENKO, Yu. K.; Zh. Analit. Khim., 26, 514 (1971)
- (10). - KISH, P. P. y BUKOVICH, A.M.; ibid, 24, 1653 (1969)
- (11). - YAMAMOTO, Y., KUMAMARU, T., HAYASHI, Y. y KANKE, M.; Talanta, 19, 953 (1972)

- (12).- MATKOVICH, C.E. y CHRISTIAN, G.D.; Anal. Chem., 45, 1915 - (1973)
- (13).- KAWAMOTO, H. y AKAIWA, H.; Chem. Letters, 2, 259 (1973)
- (14).- FRANK, H.S., y WEN, W.Y.; Discussions Faraday Soc., 24, 133 (1957).
- (15).- VINOGRADOV, S.N. y LINNELL, R.H.; "Hydrogen Bonding", pág. 213, Van Nostrand. Londres (1971).
- (16).- YAMAMOTO, Y., KUMAMARU, T. y OTANI, Y; Japan Analyst, 18, 359 (1969).
- (17).- PŘIBIL, R. y VESELÝ, V; Talanta, 17, 801 (1970).
- (18).- MOORE, F.L.; Anal. Chem., 37, 1235 (1965).
- (19).- MOORE, F.L.; Anal Chem., 38, 905 (1966)
- (20).- CHARLOT, G. y TREMILLON, B.; "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus", pág. 34 y sig. Gauthier-Villars. Paris (1963).
- (21).- ZIKOLOV, P. ASTRUNG, A. y BUDEVSKY, O; Talanta, 22, 511 (1975)
- (22).- GALUS, M., GLAB, S., GREKULAK, G. y HULANICKI, A., Talanta 26, 169 (1979)
- (23).- SCHNEIDER, R.L.; Eastman Organic Chemical Bulletin, 47 Nº 1 (1975).
- (24).- "Documenta Geigy". Tablas científicas. 5 edic. pág. 101.

- (25). - PEASE, B.F. y WILLIAMS, M.B.; Anal. Chem., 31, 1044 (1959)
- (26). - YOE, J.H. y JONES, A.L.; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 111 (1944)
- (27). - YOE, J.H. y HARVEY, A.E.; J. Am. Chem. Soc., 70, 648 (1948)
- (28). - JOB, P.; Ann. Chim. (Paris), 9, 113 (1928)
- (29). - Idem. Ibid.; 11, 97 (1930)
- (30). - VOSVURGH, W.C. y COOPER, G.R.; J. Am. Chem. Soc., 63, 437 (1941)
- (31). - ASMUS, E.; Z. Anal. Chem. 178, 104 (1960)
- (32). - PEREZ A.-OSSORIO, R.; "Mecanismo de las reacciones orgánicas"
Vol. 2, cap. 4, sec. 5, pág. 108 y sig. Ed. Alhambra. Madrid (1977).
- (33). - Idem. Ibid. pág. 90.
- (34). - RINGBOM, A; Z. Anal. Chem. 115, 332 (1939).
- (35). - AYRES, G.H.; Anal. Chem. 21, 652 (1959)
- (36). - KIRKBRIGHT, G.F. Talanta 13, 7 (1966)
- (37). - BJERRUM, N.; Kgl. Danske Selskab; 7, No 9 (1926). Visto en MORRISON, G.H. y FREISER, H. "Solvent Extraction in Analytical Chemistry" págs. 30 y sig. John Willey & Sons. New York (1957).
- (38). - FUOSS, R.M.; J. Amer. Chem. Soc. 80, 5059 (1958). Visto en TREMILLON, B. "La química de los disolventes no acuosos". pág. 25 - Ed. Bellaterra S.A. Barcelona (1973).

- (39). - BALL M. C. y NORBURY, A. H. "Physical data for Inorganic Chemists", págs. 133-146. Longman. Londres (1974).
- (40). - OTOMO, M.; Bunseki Kagaku, 14, 45(1965).
- (41). - HUNG, Shui-Chieh y CHIANG, Hsiao-sung; Hua Hsueh Tung Pao, 1964, 46, Ref. C.A. 62, 2467e(1964)
- (42). - CARTAGENA CAUSAPE, M. C.; Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid (1978).
- (43). - CABRERA MARTIN, A.; CARTAGENA CAUSAPE, M. C. y PERAL FERNANDEZ, J. L.; An. Quim. (en prensa).
- (44). - BURRIEL MARTI, F.; LUCENA CONDE, F. y ARRIBAS JIMENO, S. "Química Analítica Cualitativa". Teoría y Semimicrométodos" Cap. XIV, pág. 395 y sig., 5 ed. Paraninfo. Madrid (1965).
- (45). - FREISER, H. y FERNANDO, Q. "Ionic Equilibria in Analytical Chemistry", pag. 298. John Willey & Sons, Inc. Nueva York (1963).
- (46). - RINGBOM, A. "Complexation in Analytical Chemistry" pág. 305 Interscience Publishers, Nueva York (1963).
- (47). - CHARLOT, G. "Les Méthodes de la Chimie Analytique, Analyse Quantitative Minérale" 5 Ed. pág. 8-11 y 503-13. Masson et Cie. Paris (1966).
- (48). - HOLZBECHER, Z; DIVIS, L; KRAL, M, SUCHA, L, VLACIL, F. "Hand book of Organic Reagents in Inorganic Analysis" pág. 425. Ellis

Horwood Limited. John Willey&Sons. Chichester (1970).

- ((49). - SMITH, J. W.; "Basicity and Complex Formation" Cap. 4 de PATAI, S.; "The Chemistry of amino group" pág. 176 y sig. Interscience Publishers. London (1968).
- ((50). - WEAST, R. C.; SELBY, S. M. y HODGMAN, C. D.; "Handbook of chemistry and physics" 45 Ed., pág. D-76. The Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland (1964).
- ((51). - WEAST, R. C. "Handbook of chemistry and physics" 49 ed., pág. D-87 a D-89. The Chemical Rubber Co. Cleveland (1968).
- ((52). - DIAZ PEÑA, M. y ROIG MUNTANER, A; "Química Física", Vol. 1, 1 Ed., pág. 277. Editorial Alhambra. Madrid (1972).
- ((53). - "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie", E III 4, 738.
- ((54). - PERAL FERNANDEZ, J. L., AGUADO FERNANDEZ-CABRERA, J. M., CABRERA MARTIN, A. y BARROSO PARLA, F.; An. Quim. 74, 894 (1978).
- ((55). - BLAKE, C. A. BAES, D. F., BROWN, K. B., COLEMAN, C. F. y WITHE, J. C.; Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy. 15/P, 550 (1958).
- ((56). - IRVING, H. y EDGINTON, D. N.; J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 158 (1960)
- ((57). - Idem. Ibid., 20, 314 (1961)
- ((58). - Idem. Ibid., 20, 321 (1961)

- (59). - Idem. Ibid., 21, 169 (1961)
- (60). - MORRISON, G.H. y FREISER, H.; "Solvent Extraction in Analytical Chemistry" Pág. 250-3. John Wiley & Sons. Inc. Nueva York (1965).
- (61). - "Dictionary of Organic Compounds" Vol. 3, Eyre Spottswode. Londres (1965).
- (62). - BRESLOW, R "Mecanismos de reacciones orgánicas". Ed. Reverté pág. 21, Barcelona (1967).
- (63). - RIABCHIKOV, D.I., SAVVIN, S.B. y DEDKOV, Yu. M.; Zh. Anal. Khim., 19, 1210 (1964)
- (64). - TOLMACHEV, V.N. GOL'TSBERG, I.M. y KORVKIN, V.D.; Zh. Anal. Khim., 22, 950 (1967)
- (65). - PYATNISKII, J.V. y PINAEVA, S.G.; Ibid. 28, 671 (1973)
- (66). - BABENKO, N.L. BUSEV, A.I. y CHISTYACHENKO, I.N. Zh. Neorg. Khim., 21, 1282 (1976)
- (67). - ANISIMOVA, L.G.; BESCHETNOVA, E.T. y TATAEV, O.A.; Zh. Anal. Khim., 30, 63 (1975).
- (68). - SHESTIDESYATUAYA, N., KOTELYANSKAYA, L.J. y MILVAEVA N.M., Org. Reagenty Anal. Khim.; TEZISY DOKL. USES. KONF 4Th. 1976, 2, 5-6 (Russ). Ref. C.A. 87, 177045 r (1977).
- (69). - DE, A.K., KHOPHAR, Sh.M. y CHALMERS, R.A.; "Solvent Extraction of Metals" Pág. 201 y sig. Van Nostrand Reinhold Compa

ny. Londres (1970).

- (770). - TANDON, S.N. y GUPTA, C.B.; Talanta, 18, 111 (1971)
- (771). - GATTERMANN, L. y WIELAND, H.; "Prácticas de Química Orgánica"
2 Ed. Manuel Marín Editor. Barcelona (s.a.) pág. 17, 53 y sig.
- (772). - BREWSTER, R.Q., VANDERWERF, C.A. y McEWEN, W. E.; -
"Curso Práctico de Química Orgánica". 2 Ed. Editorial Alhambra
S.A. Madrid (1970). Pág. 35 y sig.
- (773). - IRWING, H. y PIERCE, T.B.; J.Chem. Soc., 511, 2565 (1959) .
- (774). - OSTROMISLENSKY, I.; Ber. Deut. Chem. Ges., 44, 268 (1911)
- (775). - LIKUSSAR, W. y BOLTZ, D.F.; Anal. Chem., 43, 1265 (1971)
- (776). - MOMOKI, K., SEKINO, J., SATO, H. y YAMAGUCHI, N.; Anal.
Chem. 41, 1286 (1969)
- (777). - BABKO, A.K.; Fiziko-Khimicheskii Analiz. Kompleksiekh. Soedine
nie vi Rastvorakh. Izdat. AN USSR. Kiev, 1955
- (778). - GOMEZ DEL RIO, M.I. y BARBAS ARRIBAS, C.; Comunicación
personal.
- (779). - FROMHERZ, H. y LIH, K.H.; Z. Phys. Chem. A 167, 103 (1933)
- (780). - MURRAY, M.J. y CLEVELAND, F.F.; J. Amer. Chem. Soc. 65,
2110 (1943).
- (781). - HIETANEN, S. y SILLÉN, L.G.; Arkiv Kemi, 10, 103 (1956)

(82). - Idem; Suomen Kem. B 29, 31 (1956)

(83). - YAMAMOTO, Y.; KUMAMARU, T., HA YASHI, Y. y KANKE, M..
Talenta, 19, 953 (1972)

